



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

MÁSTER EN RECURSOS GEOLÓGICOS E INGENIERÍA GEOLÓGICA

Trabajo Fin de Máster

DISTRIBUCIÓN DE Au Y OTROS ELEMENTOS TRAZA EN MUESTRAS DE ARSENOPIRITA DEL YACIMIENTO DE CORCOESTO (A CORUÑA)

Raquel Gayol Traba

Julio 2015



Máster en Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica

Universidad de Oviedo



Doña Raquel Gayol Traba autora del Trabajo Fin de Máster titulado “Distribución de Au y otros elementos traza en muestras de arsenopirita del yacimiento de Corcoesto (A Coruña)”, confirma que es un trabajo original y solicita su presentación en el Máster Universitario Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica de la Universidad de Oviedo.

En Oviedo, a 14 de julio de 2015

Fdo. Raquel Gayol Traba

La Dr. M^a Antonia Cepedal Hernández, profesora contratada del Departamento de Geología de la Universidad de Oviedo, confirma que ha tutelado el trabajo “Distribución de Au y otros elementos traza en muestras de arsenopirita del yacimiento de Corcoesto (A Coruña)”, realizado por Doña Raquel Gayol Traba, y autoriza su presentación y defensa como Trabajo Fin de Máster en el Máster Universitario en Recursos Geológicos e Ingeniería Geológica de la Universidad de Oviedo.

En Oviedo, a 14 de julio de 2015

Fdo. M^a Antonia Cepedal Hernández

Resumen

El yacimiento de oro de Corcoesto, situado a unos 40 km de La Coruña (Galicia), se encuentra ubicado en una estructura regional antiformal en el área noroccidental del Dominio Esquistoso dentro de la Zona de Galicia-Trás-Os-Montes (ZGTM) del Macizo Varisco. Desde el punto de vista metalogenético se localiza en el sector norte del denominado Cinturón de oro de Malpica-Tui (Spiering et al., 2000), una zona de cizalla dextra que se extiende a lo largo de más de 100 km de longitud y que está jalonada de numerosos indicios de oro. Corcoesto es, hasta el momento, el mejor estudiado del cinturón (Boiron et al., 1996; Boixet et al., 2007; Cepedal et al., 2014; García-Nieto, 2008; Noronha et al., 2000). La mineralización de oro está principalmente en forma de filones y venas de cuarzo con arsenopirita, que se agrupan formando cuerpos mineralizados de longitud y potencia variable. Las mineralizaciones se localizan dentro de una zona de cizalla regional dextra, de orientación N30E, situándose los cuerpos mineralizados en bandas de orientación N70E correspondientes a zonas de cizalla de segundo orden en relación con la cizalla regional. El yacimiento de Corcoesto se incluye dentro de los denominados “Yacimientos de oro orogénico” (Groves et al., 1998 y Goldfarb et al., 2001), los cuales consisten en sistemas de venas encajadas en rocas metamórficas en ambientes tectónicos compresivos.

En los yacimientos de oro orogénico es difícil establecer en qué etapas de formación fue incorporado el Au debido a los procesos de deformación tardíos sobreimpuestos que pueden causar la expulsión y removilización del Au de la arsenopirita y la pirita (Large et al., 2011). Varios estudios recientes (Sung, et al., 2009; Large et al., 2011; Cook et al., 2013; Morey et al., 2008; entre otros) han mostrado la importancia de la correlación de los contenidos en Au invisible, y otros elementos traza, y las texturas que presentan los sulfuros a nivel de cristal pueden ayudar a entender la secuencia de eventos durante la formación del yacimiento y los mecanismos de incorporación o expulsión de Au de los sulfuros.

El objetivo principal del presente Trabajo Fin de Máster es determinar aquellos procesos sobreimpuestos que han tenido lugar en el yacimiento de Corcoesto desde su formación, en base a las texturas y contenidos en elementos traza en cristales de arsenopirita procedentes de diferentes venas. Además, con este trabajo se pretende comprobar la presencia de “Au invisible” u oro refractario en la arsenopirita, es decir, oro que no se distingue mediante las técnicas microscópicas convencionales. Para lograr estos objetivos, se ha llevado a cabo una caracterización petrológica y mineralógica de muestras tomadas de venas mineralizadas del yacimiento de oro de Corcoesto, así como un estudio composicional de los sulfuros mediante diferentes técnicas microanalíticas como la microscopía electrónica de barrido (SEM), con un sistema EDS acoplado, microsonda electrónica y un sistema de ablación láser con espectrometría de masas con plasma acoplado (LA-ICP-MS).

Con el estudio por microscopía óptica se ha observado que la arsenopirita se presenta en cristales aislados diseminados en venas, adosados en las salbandas o como agregados de cristales subidiomórficos a alotriomórficos. Estos cristales suelen contener inclusiones de otros minerales y están frecuentemente fracturados y atravesados por venas rellenas de clorita y/o carbonato, o cuarzo. Con luz polarizada y analizada, los cristales de arsenopirita se ven heterogéneos, distinguiéndose bandas o parches en discontinuidad óptica con el resto del cristal, en torno a los bordes de grano, fracturas o inclusiones. Estas heterogeneidades no se corresponden con variaciones en la composición de los cristales de arsenopirita, como se puso de manifiesto con las imágenes de electrones retrodispersados obtenidas con el SEM, salvo en el caso de una muestra en la que observó una segunda generación de arsenopirita, con menor proporción de As, formando un reborde de crecimiento en algunos cristales. Por otro lado, las imágenes de microscopía electrónica mostraron zonas con abundantes huecos e inclusiones micrométricas (“zonas picoteadas”) en cristales de arsenopirita afectados por la fracturación.

Los análisis de microsonda mostraron una correlación negativa entre As y S, y una variación importante en los contenidos en As (entre el 31,3 y 35 % at. de As), siendo los contenidos más bajos los correspondientes a la segunda generación de arsenopirita (entre 31,3 y 32,8 % at. de As). Los contenidos en Fe no muestran una gran variación (entre 33 y el 34 % at. de Fe) por lo que este elemento puede ser usado como estándar interno en los análisis con LA-ICP-MS. El Sb es el elemento traza más abundante (hasta 0,018 % at. Sb), generalmente asociado a la arsenopirita con mayores contenidos en As. La arsenopirita de la 2ª generación, sin embargo, se caracteriza por presentar Te como elemento traza. Otros elementos traza detectados en mucha menor proporción fueron Ni y Co. Los contenidos en Au fueron en general por debajo del límite de detección (184-254 ppm).

Los análisis con LA-ICP-MS mostraron, en los cristales de arsenopirita, zonaciones composicionales cualitativas en Co y Ni que no se habían observado previamente mediante las otras técnicas analíticas. La cuantificación en alguno de los análisis dio valores de Co por encima de 120 ppm, y de Ni superiores a 200 ppm, contenidos que fueron ratificados con microsonda electrónica. Los análisis con LA-ICP-MS también corroboraron que la traza más abundante en los cristales de arsenopirita es el Sb, y que la segunda generación de arsenopirita tiene contenidos en Te que superan las 100 ppm. Esta técnica permitió detectar contenidos homogéneos de Au en algunas zonas de los cristales de arsenopirita (“Au invisible”) en general < 4 ppm.

La LA-ICP-MS se confirma como una técnica muy útil para el análisis de elementos traza en sulfuros y en otros minerales debido a que ofrece una gran sensibilidad y una excelente resolución espacial. El estudio de las texturas junto con la composición química de los cristales de arsenopirita ha permitido diferenciar varias etapas de crecimiento y deformación en los cristales de arsenopirita del yacimiento de Corcoesto. Habría que seguir trabajando con esta línea de investigación para confirmar los resultados observados en este Trabajo Fin de Máster con otras muestras del yacimiento.

Abstract

The Corcoesto gold deposit, placed about 40 km from La Coruña (Galicia), is located within the Galicia-Trás-Os-Montes zone (GTMZ) of the Variscan Massif, in a regional antiformal structure in the northwestern area of Schistose Domain. Since a metallogenic point of view, the deposit is in the norther part of the Malpica-Tui gold belt (Spiering et al., 2000) which is a dextral-shear zone, of 100 km of length, which comprises numerous gold occurrences. The Corcoesto gold deposits is, until now, the best-known one (Boiron et al., 1996; Boixet et al., 2007; Cepedal et al., 2014; García-Nieto, 2008; Noronha et al., 2000). The gold mineralization occurs as quartz-arsenopyrite veins that occur in groups, giving rise to ore bodies of variable size. The gold mineralization is related to a N30E regional dextral-shear zone, and the ore bodies are located in bands oriented N70E corresponding to second order shears. The Corcoesto deposit is included in the “orogenic gold deposits” (Groves et al., 1998 y Goldfarb et al., 2001) that consist in system of veins developed in metamorphic rocks during compressional to transpressional deformation processes at convergent plate margins.

In orogenic gold deposits it can be difficult to resolve the timing of gold incorporation in sulfides because superimposed, later stages of deformation cause Au to be released from arsenian pyrite or arsenopyrite (Large et al., 2011). Several recent studies (Sung, et al., 2009; Large et al., 2011; Cook et al., 2013; Morey et al., 2008; among others) have shown that the correlation between invisible gold and ore textures carries implications for understanding the sequence of events during ore genesis and the mechanisms of incorporation or release of Au.

This Master Thesis presents the results of a research carried out in several samples from mineralized veins form The Corcoesto gold deposits in order to determine the different processes that took placed in the deposits since its formation, on the basis of textures and trace-element content of the arsenopyrite crystals. Moreover, one of the aims of this work is to recognize the occurrence of “invisible gold” (refractory gold) within the arsenopyrite crystals. The research includes a mineralogical and petrographic description of the mineralized samples, under optical and electronic microscopy, in addition to a composition study using microanalysis by electron microprobe, SEM-EDS, and LA-ICP-MS (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*).

The mineralogical and petrographic study has shown that arsenopyrite occurs disseminated within veins, as crystals isolated or in aggregates, or attached to the veins margins. Arsenopyrite crystals are mainly subhedral to anhedral, and often include inclusions of other minerals and are frequently fractured and crosscut by chlorite±carbonate±quartz. Under cross-polar light, arsenopyrite crystals appear heterogeneous. They show zones around grain border, fractures and inclusions optically distinguished from the rest of the crystal. These zones do not correspond with compositional zonation within the arsenopyrite crystals, as it was shown by the backscattered images from the SEM. Only in one sample, a new generation of arsenopyrite was observed forming a rim in some crystals. Moreover, the SEM images

showed areas with abundant micrometer holes and inclusions in the fractures arsenopyrite crystals.

Microprobe analyses showed a negative correlation between the As and S content. The As values are in a range from 31.3 to 35 % at., and the lowest values (from 31.3 to 32.8 % at. As) are from the second generation of arsenopyrite. The Fe amount does not vary very much (from 33 to 34 % at. Fe), indicating that this element can be used as an internal standard with the LA-ICP-MS analyses. Antimony was the trace element more abundant (up to 0.018 at. %), and it was detected mainly in the As-rich arsenopyrite. The second arsenopyrite showed Te as trace element. Other trace elements detected were Ni and Co, in very less proportion. Gold was nearly always below the detection limit (184-254 ppm).

The LA-ICP-MS analyses showed Co and Ni compositional zonation within some arsenopyrite crystals, although they have not been observed with other technics. The quantifications carried out in some analyses indicate Co values above 120 ppm, and Ni above 200 ppm. This content was confirmed by microprobe. The LA-ICP-MS analyses also corroborated Sb as the main trace element, and the Te-enrichment in the second generation arsenopyrite. In addition to that, “invisible gold” was detected in some crystal zones generally below 4 ppm.

The LA-ICP-MS is a useful technique for trace element analysis of sulfides and other ore minerals, offering high sensitivities and excellent spatial resolution. The study of textures combined with chemical composition of arsenopyrite crystals has shown different stages of mineral deposition and deformation in the Corcoesto gold deposit. It would have to continue working with this line of research to confirm the results observed in this thesis of master with other samples from the site.

INDICE

Capítulo 1 – Introducción y objetivos	9
1.1. Situación geográfica del área de estudio	10
1.2. Antecedentes mineros.....	11
1.3. Marco geológico regional.....	13
1.4. Objetivos.....	16
1.5. Estudios previos.....	16
Capítulo 2 - El yacimiento de Corcoesto.....	20
2.1. Geología del yacimiento	21
2.1.1. Litología.....	22
2.2.2. Estructura.....	24
2.2.3. Mineralización	26
Capítulo 3 – Metodología: descripción de las muestras y técnicas analíticas e instrumentales	28
3.1. Descripción de las muestras	29
3.2. Microscopía óptica de luz polarizada	30
3.3. Microscopía electrónica de barrido	31
3.4. Microsonda electrónica.....	32
3.5. LA-ICP-MS	34
Capítulo 4 – Resultados y discusión.....	37
4.1. Estudio petrográfico y mineralógico con microscopia óptica de luz polarizada	38
4.1.1. Muestras 12W194.....	38
4.1.2. Muestras 12W79.....	42
4.1.3. Muestras 12W204.....	45
4.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM)	48
4.2.1. Muestras 12W194.....	49
4.2.2. Muestra 12W79	50
4.3. Microsonda electrónica.....	50
4.3.1. Muestras 12W194.....	53
4.3.2. Muestras 12W79	56

4.3.3. Muestras 12W204.....	58
4.3.4. Muestras de LA-ICP-MS	62
4.4. LA-ICP-MS	65
4.4.1. Cuantificación de los elementos traza	84
Capítulo 5- Conclusiones	92
Bibliografía.....	95
Anexo	99

Capítulo 1 – Introducción y objetivos

1.1. Situación geográfica del área de estudio

1.2. Antecedentes mineros

1.3. Marco geológico regional

1.4. Objetivos

1.5. Estudios previos

1.1. Situación geográfica del área de estudio

El Proyecto Corcoesto se localiza en el noroeste de la Península Ibérica, en la Comunidad Autónoma de Galicia, a unos 40 km al suroeste de la ciudad de A Coruña y 5 km al este de la localidad de Ponteceso (A Coruña) (Figura 1.1). Comprende una extensión de unos 4,5 km², con una forma rectangular de unos 3 km en dirección N-S y 1,5 km en dirección E-O. Con respecto a las coordenadas geográficas se localiza entre 8°49' y 8° 51' longitud oeste y entre 43° 12' 30'' y 43° 14'00'' latitud norte.

Corcoesto pertenece administrativamente al concejo de Cabana, parroquia de Corcoesto en su mayor extensión y en menor medida a los concejos de Coristanco y Ponteceso.

El yacimiento cartográficamente se localiza en el cuadrante suroeste de la hoja nº 44 (Sisargas-Carballo) del mapa topográfico nacional a escala 1:50.000.

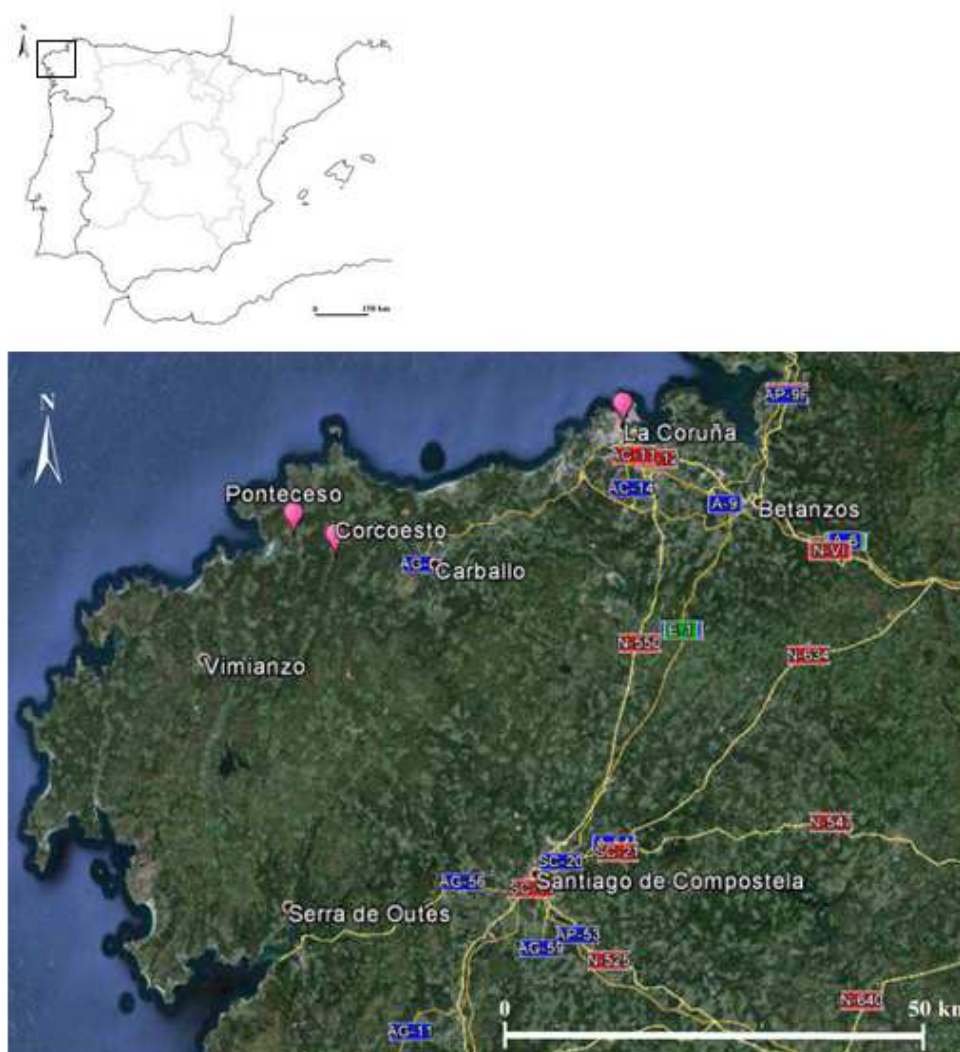


Figura 1.1. Localización geográfica del yacimiento de Corcoesto. (Tomada de GoogleEarth)

1.2. Antecedentes mineros

El proyecto de Corcoesto constituye uno de los innumerables conjuntos de indicios mineros de oro del noroeste de la Península Ibérica que fueron explotados en superficie en época romana. Más recientemente, en 1895, la compañía inglesa Sagasta Gold Mines Ltd. reanuda la actividad minera llevando a cabo unos 3000 metros de galerías y varios pozos, reconociendo un total de 28 estructuras mineralizadas. Solamente 12 de ellas fueron explotadas mediante minería de interior. Entre los años 1885 a 1910, se estima una producción del yacimiento de 67.500 gramos de oro.

Entre 1918 y 1926, la compañía Aurífera Gallega tras adquirir los derechos mineros continúa con la exploración subterránea del yacimiento. En base a un informe del Instituto Minero de España (I.G.M.) de 1942, las estructuras mineralizadas tenían una potencia entre 0,25 y 1,40 metros y una longitud variable entre 10 y 200 metros, con una ley media de 13,4 g/t, obtenida a partir de 165 muestras de 1 metro de longitud cada una. A partir de estos datos se realiza una estimación de los recursos, obteniéndose 255.000 toneladas a 20g/t (164.000 oz), considerando tan solo los recursos por encima del nivel del río Anllons, el cual se localiza a 50 metros por encima del nivel del mar.

Con la compañía La Aurífera Minera cesa la actividad hasta 1972 y 1973 cuando la compañía Rio Tinto Patiño realiza trabajos de exploración minera en el yacimiento. En 1975 la compañía Sudafricana Goldfields lleva a cabo un programa de trincheras con muestreo sistemático de las mismas, cuyo objetivo era evaluar lo que consideraban un yacimiento de gran tonelaje y baja ley; cuyo resultado fue una estimación de los recursos de 65 Mt a 0,3 g/t (600.000 oz) a una profundidad máxima de 100 metros por debajo de la superficie. Entre 1974 y 1976, el Instituto Minero y Geológico de España (IGME) lleva a cabo trabajos de cartografía, muestreo y geoquímica de suelos, dando como resultado anomalías que se extendían entre 200 y 400 metros de longitud, indicando nuevas zonas mineralizadas además de las ya conocidas.

Entre los años 1983 a 1987, Exploraciones Mineras del Cantábrico y posteriormente en 1990 Rio Tinto Minera desarrollan diversos estudios y prospecciones geológicas que derivaron en sucesivas campañas de sondeos, llegan a alcanzar un total de 50 sondeos mecánicos con recuperación de testigo, sumando aproximadamente 10.000 metros de testigo. En base a los resultados e información proporcionada por estos sondeos se estimaron unos recursos de 19 Mt a 0.91 g/t (550.000 oz).

Desde 1996 hasta 2003, la empresa Rio Narcea Gold Mines Ltd. (RNGM) realiza varias campañas de prospección en la zona. Desde 2005, los trabajos de exploración los esta llevando a cabo la compañía canadiense Kinbauri Gold Corp., tras el acuerdo alcanzado con RNGM. Su objetivo es definir un tonelaje bruto, los recursos auríferos de bajo grado; con

vistas a llevar a cabo una operación minera a cielo abierto. Hasta este momento los propietarios anteriores del proyecto terminaron un total de 31.166 metros en 283 sondeos.

Desde 2010, Edgewater ha completado 300 sondeos mecánicos con recuperación de testigo de más de 50.000 metros, añadidos a los 332 sondeos realizados con anterioridad entre los años 1987 y 2008 por tres compañías diferentes. La estimación de los recursos se presenta a continuación en la Tabla 1.1 (www.edgewaterx.com).

Categoría	Corte (g/t Au)	Toneladas (x1000)	g/t Au	Contenido en oro (x1000 oz)
Medidos	0,65	3.899	1,77	222
Indicados	0,65	1.823	1,69	103
Medidos + indicados	0,65	5.783	1,74	325
Inferidos	0,65/2,0	20.265	1,76	1.149

Tabla 1.1. Resumen de los recursos minerales del yacimiento a fecha de 2011 (tomado de www.edgewaterx.com)

El proyecto Corcoesto está constituido por 3 concesiones de explotación, todas ellas 100% propiedad de Edgewater Exploration y su filial Minera de Corcoesto, con una superficie total de unas 774 hectáreas aproximadamente (Tabla 1.2) (www.edgewaterx.com).

Nombre del permiso	Tipo	Número	Otorgamiento	Vencimiento	Superficie (ha)
Emilita	Concesión de explotación	1221	18/05/1912	10/08/2064	270,5
Ciudad de Masma	Concesión de explotación	1455	16/06/1926	11/08/2064	305,5
Ciudad de Landró	Concesión de explotación	1454	16/06/1926	12/08/2064	197,6
Total					773,6

Tabla 1.2. Derechos mineros del proyecto Corcoesto (tomado de www.edgewaterx.com).

En diciembre de 2014 se publica en el Diario Oficial de Galicia la una nueva ley (ley 12/2014) que modifica la ley 3/2008 de ordenación de la minería en Galicia, en la que se recoge que las concesiones mineras reguladas por la ley de minería de 1973 a las que se deniegue la autorización de explotación por cualquier causa legal, determinará la caducidad de los derechos mineros. Por lo tanto, esto podría suponer la pérdida de los derechos mineros para la empresa Edgewater Exploration y su filial Minera de Corcoesto ya que les fue denegada la explotación debido a la fuerte oposición social y además imposibilitaría que pueda presentar en el futuro otro proyecto de explotación de oro en la zona (www.lavozdeg Galicia.es).

1.3. Marco geológico regional

Geológicamente el yacimiento de Au de Corcoesto se enmarca en el Macizo Ibérico, que es la representación en Iberia de la cadena Varisca y el conjunto de afloramientos más occidental de este orógeno en Europa y más concretamente en el noroeste de la Zona de Galicia-Trás-os-Montes (ZGTM), definida por Farias et al. (1987). Esta zona esta compuesta por dos dominios superpuestos, uno inferior representado por El Dominio Esquistoso de Galicia-Tras-os-Montes y un conjunto superior constituido por los Complejos Alóctonos de Galicia-Tras-os-Montes (Figura 1.2).

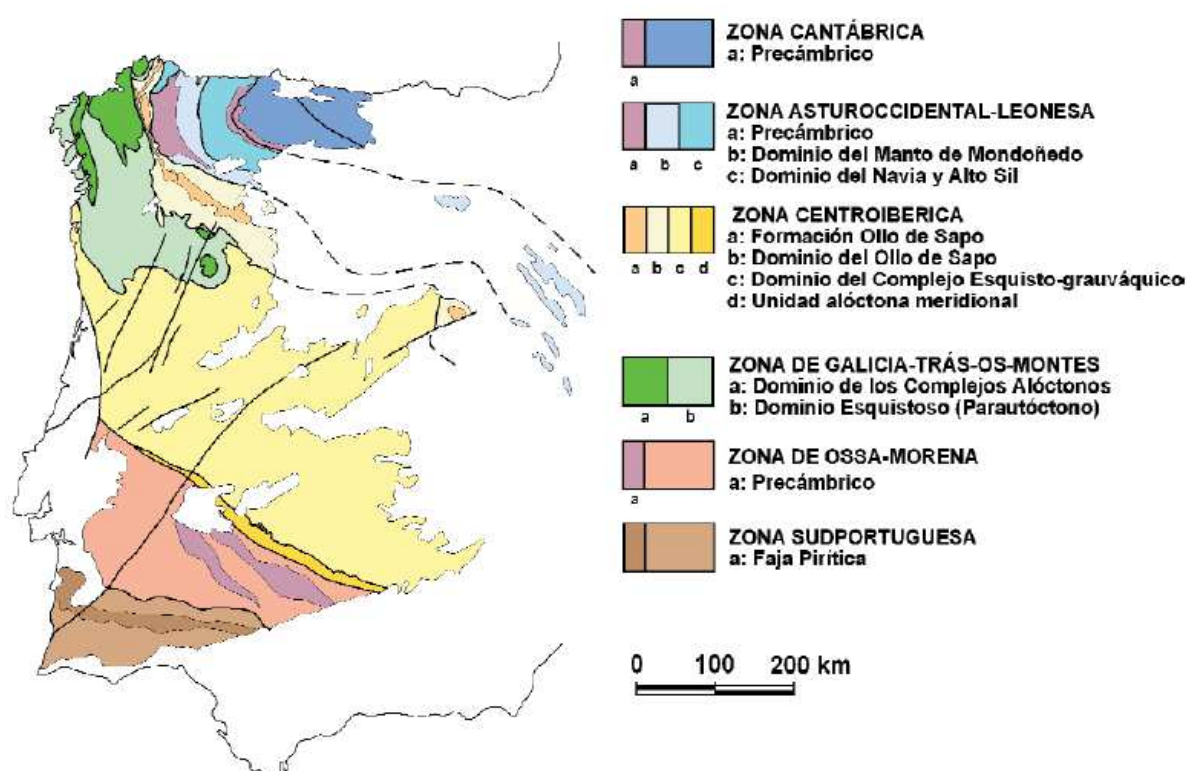


Figura 1.2. Esquema del Macizo Ibérico en el que se indica la posición de Galicia-Tras-os-Montes (de acuerdo con Farias et al., 1987)

El Dominio Esquistoso de Galicia-Tras-os-Montes está caracterizado por metasedimentos paleozoicos sobre todo esquistos, y por un magmatismo de naturaleza esencialmente félsica. Esta formado por dos unidades principales, denominadas Grupo Nogueira y Grupo Paraño (Marquínez, 1984). El Grupo Nogueira está truncado a muro por un cabalgamiento basal de la ZGTM y se compone principalmente de rocas filíticas y ampelitas de color oscuro, ricas en materia orgánica, también de niveles de liditas. Su espesor es variable, yendo desde los 100 m en la zona de Ribadavia a los 2500 m en la zona de Chantada. El Grupo Paraño está situado a techo del anterior y está formado por una sucesión de materiales filíticos y grauváquicos con frecuentes cambios laterales de facies. En su parte media aparecen intercalaciones de cuarcitas, rocas vulcano-sedimentarias y metavulcanitas (Farias y Marcos, 2004).

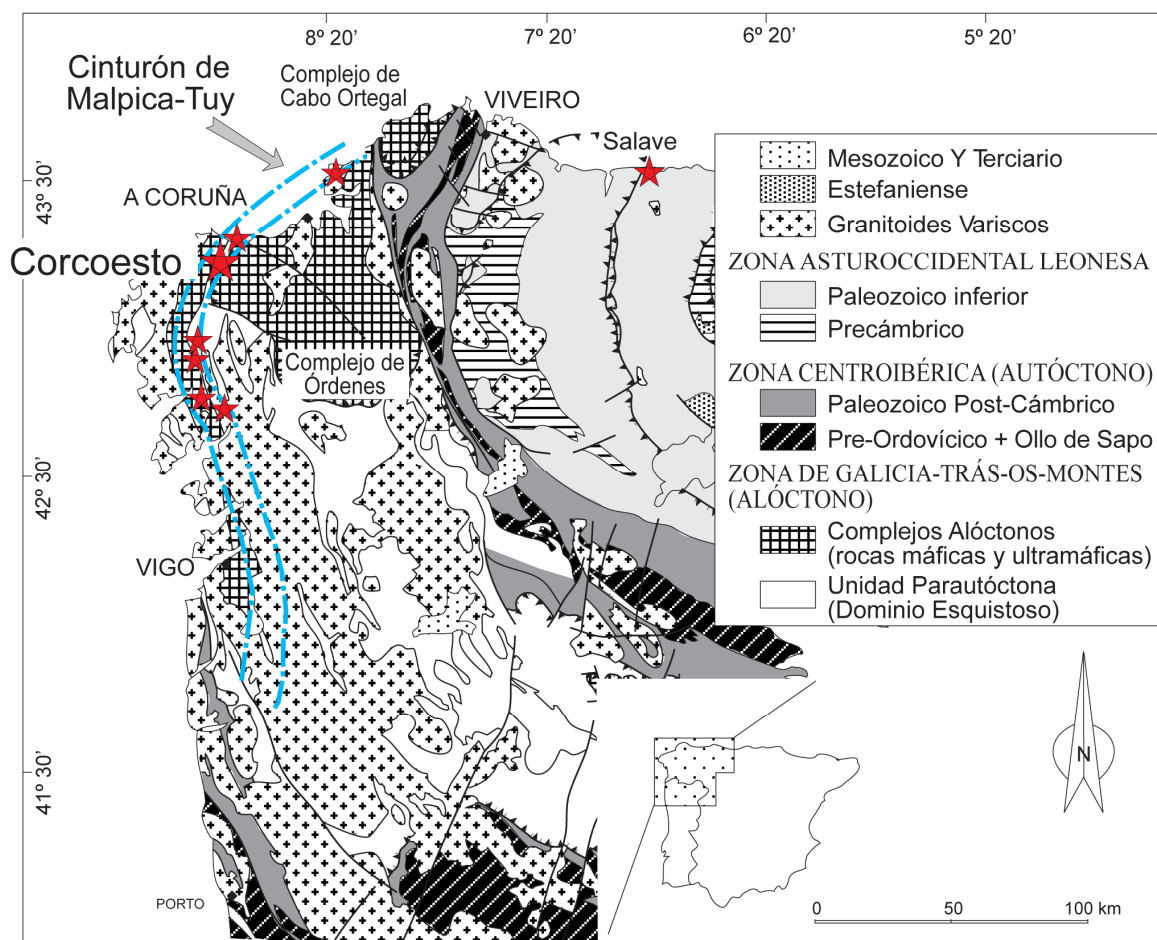


Figura 1.3. Situación geológica regional del yacimiento de Corcoesto, en el que se indica el cinturón de oro de Malpica –Tuy y los principales indicios de Au, además del yacimiento de Corcoesto. También se indica la localización del yacimiento de Salave. Modificado de Spiering et al., 2000.

El Complejo Alóctono está constituido por unidades ofiolíticas y catazonales que cabalgan sobre el para-autóctono de El Dominio Esquistoso. Está constituido por rocas de naturaleza máfica y ultramáfica, de procedencia exótica (Martínez Catalán et al, 1996).

Destaca la enorme abundancia de granitoides, además de los materiales mencionados anteriormente. Se diferencian dos grupos en base a la cronología de emplazamiento, unos serán los granitos sincinemáticos y por otro lado los post-cinemáticos. Los granitos sincinemáticos corresponden a un quimismo peraluminico (granitos S) de emplazamiento profundo simultaneo a la colisión orogénica. Proceden de la fusión o anatexia húmeda de materiales metasedimentarios en un ambiente de metamorfismo regional. Los granitos post-cinemáticos corresponden a un quimismo calcoalcalino, es decir, rocas ricas en biotita con afinidad con los granitos tipo I originados en la corteza. Son de emplazamiento más superficial en un marco tectónico distensivo (Martínez Catalán et al, 1996).

Desde el punto de vista metalogénico, se localiza en el sector norte del denominado Cinturón Aurífero Malpica-Tui (Spiering et al., 2000). De forma general, esta banda se sitúa paralela a la Unidad de Malpica-Tui e inmediatamente al este de ella. Se trata de una zona de cizalla dextra que se extiende a lo largo de más de 100 km de longitud y que está jalonada de numerosos indicios de oro, desde el extremo norte, en la localidad de Covas (norte de Ferrol) hasta Caldas de Reis (Pontevedra), aunque es probable que continúe hacia el sur hasta Tui (Figura 1.3). Esta banda presenta un trazado arqueado, con dirección N150O en el sector sur y orientándose N50E en la parte más septentrional, entre las localidades de Caión y Covas. Entre ambos sectores la banda presenta la inflexión más acusada corresponde con el yacimiento de Corcoesto (Figura 1.3).

Las mineralizaciones que constituyen el cinturón aurífero de Malpica (Corcoesto, Covas y Monte Mina) se incluyen dentro de los denominados “Yacimientos de oro orogénico” (Groves et al., 1998 y Goldfarb et al., 2001). Este tipo de yacimientos, también conocidos como yacimientos de oro mesotermal u oro metamórfico, consisten en sistemas de venas encajadas en rocas metamórficas (en facies de los esquistos verdes o facies de la anfibolita) en ambientes tectónicos compresivos. Estas venas se caracterizan por rellenar fracturas transpresionales-transtensionales de gran escala y apenas mostrar variación en su mineralogía, la cual se encuentra constituida predominantemente por cuarzo, con contenidos menores de sulfuros (arsenopirita y pirita fundamentalmente) y carbonatos. Las venas pueden llevar asociada la alteración hidrotermal del encajante y mineralización diseminada de metálicos. Además de oro, este tipo de yacimientos pueden presentar un variable enriquecimiento en As, B, Bi, Hg, Sb, Te y W, así como, en menor medida, Cu, Pb y Zn (Groves et al., 1998).

El yacimiento de Corcoesto es hasta el momento el mejor estudiado del cinturón aurífero de Malpica (Boiron et al., 1996; Boixet et al., 2007; Cepedal et al., 2014; García-Nieto, 2008; Noronha et al., 2000). Boiron et al. (1996) y Noronha et al. (2000), a partir del estudio de inclusiones fluidas en cuarzo, establecen las condiciones de formación del yacimiento que varían desde una primera etapa de presiones de entre 150 y 300 MPa (5-10 km) y temperaturas mínimas de 350 °C, hacia condiciones de menos de 75 MPa y temperaturas entorno al intervalo 260-310 °C. Según estos autores, los fluidos involucrados en la formación del yacimiento fueron inicialmente acuosocarbónicos ($\text{CO}_2 \pm \text{CH}_4 \pm \text{N}_2$) en equilibrio con el encajante metamórfico que evolucionaron hacia fluidos predominantemente acuosos y de origen más superficial. Boixet et al. (2007) y García-Nieto (2008) establecen que la mineralización de oro está asociada en su mayor parte a venas y filones de cuarzo que aparecen agrupados en bandas que constituyen los principales cuerpos mineralizados del yacimiento. Según estos autores, las mineralizaciones se localizan dentro de una zona de cizalla regional, de orientación N30E, con sentido de movimiento principal dextro, situándose los cuerpos mineralizados en bandas de orientación N70E correspondientes a zonas de cizalla de segundo orden en relación con la cizalla regional. De acuerdo con los autores anteriores, Boixet et al. (2007) y García-Nieto (2008) proponen un modelo de evolución desde

condiciones dúctiles, posiblemente en torno a 15 km de profundidad, hasta frágiles, por encima de 4 km, siendo en la transición frágil-dúctil donde se forman la mayoría de los filones y venas. Finalmente, Cepedal et al. (2014) presentan un estudio preliminar de la paragénesis mineral que acompaña al oro en las venas de cuarzo-arsenopirita. Estos autores indican la presencia de sulfuros como pirita, pirrotina, calcopirita, esfalerita o estannita en menor proporción además de scheelita y rutilo. Minerales de Bi, como bismutinita, Bi nativo, hedleyita, joseita o maldonita, y sulfosales de Bi-Pb-Ag, como cosalita y homólogos de la Lilianita, acompañan frecuentemente al oro. Las venas principales, de cuarzo-arsenopirita, llevan asociada una silicificación y feldespatización de encajante. En las muestras mineralizadas se observan varias etapas de fracturación y diferentes tipos de venas, de las cuales las más tardías tienen un carácter frágil y se caracterizan por la presencia de clorita y fluorita.

1.4. Objetivos

El objetivo principal del presente Trabajo Fin de Máster es determinar aquellos procesos sobreimpuestos que han tenido lugar en el yacimiento de Corcoesto desde su formación, en base a las texturas y contenidos en elementos traza en cristales de arsenopirita procedentes de diferentes venas. Además, con este trabajo se pretende comprobar la presencia de “Au invisible” u oro refractario en la arsenopirita, es decir, oro que no se distingue mediante las técnicas microscópicas convencionales. Para lograr estos objetivos, se ha llevado a cabo una caracterización petrológica y mineralógica de muestras tomadas de venas mineralizadas del yacimiento de oro de Corcoesto, así como un estudio composicional de los sulfuros mediante diferentes técnicas microanalíticas como la microscopía electrónica de barrido, con un sistema EDS acoplado, microsonda electrónica y un sistema de ablación laser con espectrometría de masas con plasma acoplado (LA-ICP-MS).

Para ello se estudiaron muestras procedentes de varios testigos de sondeos. Cada muestra se corresponde con un encajante diferente, y en todas ellas hay venas de cuarzo con arsenopirita como principal mineral metálico. También hay arsenopirita en menor proporción diseminada en el encajante.

1.5. Estudios previos

El denominado “Au invisible” u oro refractario en pirita y arsenopirita está presente en una gran variedad de yacimientos minerales que incluye yacimientos de tipo Carlin, pórfidos cupríferos, yacimientos epitermales, skarns y de oro orogénico (Arehart et al., 1993; Cabri et al., 2000; Cepedal et al., 2008; Cline et al., 2003; Cook y Chrysosoulis, 1990; Deditius et al., 2008; Fleet and Mumin, 1997; Fuertes-Fuente et al., 2014; Large et al., 2011; Morey et al., 2008; Reich et al., 2005, 2013; Su et al., 2012; Sung et al., 2009). Como “Au invisible” se

entiende tanto el Au enlazado dentro de la estructura del mineral, como el presente en forma de nanopartículas (<250nm). Estas nanopartículas se han observado preferentemente en yacimientos de tipo Carlin y epitermales (Palenik et al., 2004; Reich et al., 2005; Deditius et al., 2014).

En los yacimientos de oro orogénico, como es el caso del yacimiento de Corcoesto, o yacimientos que han sufrido un metamorfismo al menos en la facies de esquistos verdes, la proporción de oro presente en la estructura de estos sulfuros puede ser variable. En algunos yacimientos como es el caso de los yacimientos de oro orogénico australianos (Vaughan y Kyin, 2004) el contenido en oro es muy pequeño, lo que sugiere que la mayor parte del oro incorporado a los sulfuros durante su formación, si lo hubo, fue expulsado de la estructura del mineral durante las etapas de deformación posteriores.

En los yacimientos de oro orogénico es difícil establecer en qué etapas de formación fue incorporado el Au debido a los procesos de deformación tardíos sobreimpuestos que pueden causar la expulsión y removilización del Au de la arsenopirita y la pirita (Large et al., 2011).

Varios estudios recientes (Sung, et al., 2009; Large et al., 2011; Cook et al., 2013; Morey et al., 2008; entre otros) han mostrado la importancia del estudio e interpretación de las texturas que presentan los sulfuros a la hora de conocer sus contenidos en elementos traza. Así mismo, el sistema de ablación láser con espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (LA-ICP-MS) es una técnica habitual en estos estudios para analizar los elementos traza en sulfuros porque permite analizar gran cantidad de elementos químicos de manera simultánea, con bajos niveles de detección. La correlación de los contenidos en Au invisible y las texturas que presentan los sulfuros a nivel de cristal pueden ayudar a entender la secuencia de eventos durante la formación del yacimiento y los mecanismos de incorporación o expulsión de Au de los sulfuros: p.ej. si el Au va acompañado de otros elementos químicos o si los procesos llevan asociada la circulación de un fluido hidrotermal o no (Cook et al., 2013).

Cook et al. (2013) realizan un estudio de sulfuros portadores de oro utilizando las técnicas LA-ICP-MS y FIB-SEM (microscopio electrónico con haz iónico concentrado). Las muestras proceden de un depósito de oro orogénico de edad Proterozoico del centro-norte de Australia. Estos autores estudiaron la distribución de Au y otros elementos traza, mediante análisis puntuales con LA-ICP-MS y elaboran “mappings” de distribución de elementos. Los cristales de arsenopirita utilizados en el estudio no presentaban una zonación aparente en base a variaciones de los elementos mayores, As, Fe y S, en las imágenes de electrones retrodispersados, y los análisis de microsonda electrónica mostraron solo una pequeña variación en la relación Fe:As:S. Esto junto a que no observaron variación en el tamaño de grano y en la morfología en los cristales de arsenopirita hizo que Cook et al. (2013) consideraran únicamente una etapa de precipitación de arsenopirita en el yacimiento. Los patrones de distribución del oro en arsenopirita - pirita, las cuales probablemente cristalizaron hacia el final del evento de formación de Au, sugieren un proceso inicial de Au en la arsenopirita y la posterior removilización de ese Au a través de las fracturas. El oro expulsado

de la red de los sulfuros durante el evento de removilización se reconcentró en torno a los márgenes de los mismos granos de arsenopirita y dentro de enjambres de microfracturas transversales. La distribución de Pb, Bi, y Ag estrechamente imitan al Au, lo que indica que estos elementos también se reconcentraron. La preservación de patrones de zonación oscilatoria para Co, Ni, Sb, Se, y Te en arsenopirita implica, sin embargo, que no se llevó a cabo una recristalización de sulfuros significativa. Las concentraciones residuales de oro invisible (en los centros de grano) son <5 ppm en arsenopirita y <1 ppm en pirita. La presencia de poros a escala de micras sugieren la intervención de un fluido hidrotermal en lugar de difusión en estado sólido. Estos autores observaron mediante FIB-SEM partículas de oro removilizado de diferentes diámetros, desde nanopartículas hasta varias micras. La amplia variación de las concentraciones de Au dentro de los granos individuales de arsenopiritas subraya la importancia del empleo de las texturas cuando se usan datos de elementos traza para entender la secuencia de procesos durante la formación del yacimiento.

Morey et al. (2007) estudian las microestructuras, geoquímica y la evolución hidrotermal de la arsenopirita y pirita de la zona de cizalla de Boorara y de la zona tectónica de Bardoc pertenecientes al cratón Arcaico Yilgarn en el oeste de Australia. Las técnicas analíticas empleadas son el microscopio electrónico de barrido (SEM), la microsonda electrónica (EPMA) y la LA-ICP-MS. Las muestras que estudian son tomadas de rocas de halos de alteración adyacentes a venas de cuarzo y carbonato. A diferencia del yacimiento estudiado por Cook et al. (2013), los cristales de arsenopirita muestran zonaciones en las imágenes de electrones retrodispersados debido a variaciones en la relación Fe:As:S. Morey et al. (2008) observan un reborde enriquecido en As paralelo a los bordes de grano y a las fracturas que afectan estos cristales. Estos bordes son denominados por los propios autores “bordes de alteración”, originados por la introducción de un fluido hidrotermal rico en metales durante la fracturación de la arsenopirita. La presencia de oro visible estaría asociada a esta etapa de fracturación y alteración, junto con pirita, sulfuros de metales base, óxidos de Fe y pirrotina. Morey et al. (2008) observan con LA-ICP-MS contenidos en Au invisible en los cristales de arsenopirita mayores que en los bordes de alteración, lo que interpretan como una removilización del Au. También observan enriquecimientos en Ag, Bi y Pb hacia los bordes de grano, mientras que otros de los elementos que detectan, Sb, Co y Ni, muestran un comportamiento más errático.

A la hora de estudiar las muestras del yacimiento de Corcoesto se han tenido en cuenta estos dos trabajos como base para poder establecer las posibles texturas de los cristales de arsenopirita y poder entender la distribución de los elementos traza dentro de los cristales.

Deol et al. (2012) centran sus estudios en la pirita, arsenopirita y lollingita procedente de Bhukia-Jaspura. Se trata de una secuencia de rocas metasedimentarias del Paleoproterozoico que constituyen la parte baja del subgrupo Aravalli, situado muy próximo al contacto basamento-cobertera. Estudian los sulfuros de hierro y sulfoarseniuros mediante la LA-ICP-MS y la microsonda electrónica. Estas técnicas han permitido diferenciar cuatro tipos de pirita y dos de arsenopirita con diferentes composiciones de elementos traza. Las piritas I y II, en

base a los datos, son de origen sedimentario-diagenético y no contienen oro, en contraste con las piritas III y IV con un menor pero significativo contenido en oro invisible. La asociación lollingita y arsenopirita I contienen la concentración máxima de oro invisible, mientras que es sustancialmente menor en la arsenopirita II. Llegan a la conclusión de que las composiciones de las piritas auríferas (con un bajo ratio Ni:Co), las arsenopiritas y lollingitas (ricas en Co) y la presencia de fases minerales Au-Bi-Te en arsenopiritas, apoyan el modelo hidrotermal magmático para el origen de la mineralización oro-sulfuro, que parece haber tenido lugar durante el pico de metamorfismo regional, o en una etapa anterior. Las diferentes etapas de deformación y metamorfismo liberan y movilizan el oro de forma invisible y discreta de los sulfoarseniuros. Durante el metamorfismo de progrado de la arsenopirita I, el oro fue parcialmente incorporado y enriquecido en la estructura de la lollingita. Más tarde, durante el metamorfismo retrogrado el oro es liberado acumulándose como granos visibles en contacto lollingita y arsenopirita y/o en la lollingita.

Capítulo 2 - El yacimiento de Corcoesto

2.1. Geología del yacimiento

2.1.1. Litología

2.1.2. Estructura

2.1.3. Mineralización

2.1. Geología del yacimiento

El depósito aurífero de Corcoesto está situada dentro de una estructura regional antiforme en el área noroccidental del Dominio Esquistoso de la ZGTM. El Dominio Esquistoso de ZGTM representa el basamento que forma parte del Macizo Hercínico Ibérico. El Dominio Esquistoso es una unidad metamórfica altamente deformada que estuvo sujeta a plegamientos y formación de fallas por cabalgamiento a nivel regional. Esta compuesta por rocas metasedimentarias (filitas, grauvacas, cuarcitas y cherts) del Precámbrico al Devónico y ortogneises derivados de granitos y migmatitas.

El yacimiento, en el límite oeste, está separado de la unidad de Malpica-Tui por una zona de cizalla subvertical que se extiende con un trazado subvertical por más de 100 km en dirección N-S. Esta estructura se desarrollaría inicialmente en la facies de esquistos verdes, durante la fase de deformación D3, superponiéndose a la foliación regional previa (Llana-Fúnez, 2002). Esta ha sido fuertemente reactivada, incluso en estadios muy tardíos, con un marcado movimiento dextro. Asociados espacialmente con esta zona de cizalla se encuentran numerosos indicios de mineralizaciones de oro (Figura 2.1).

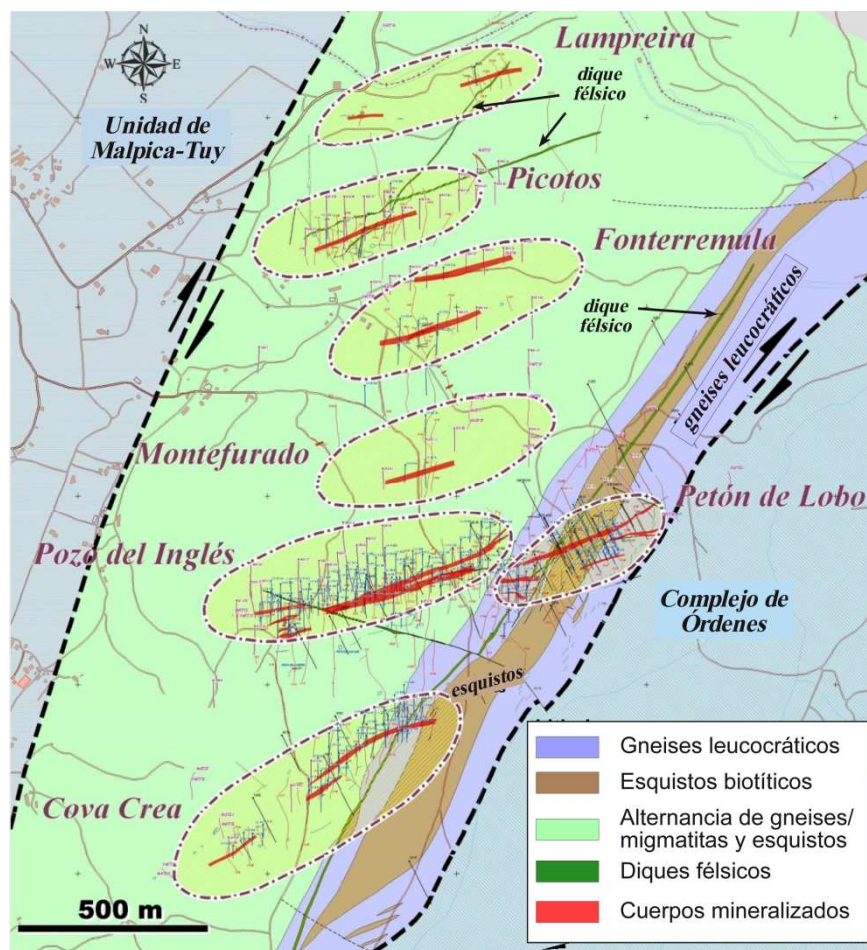


Figura 2.1. Mapa geológico del sector de la banda de cizalla N30°E de Malpica donde se localiza el yacimiento de Au de Corcoesto (Boixet et al., 2007; García-Nieto, 2008)

En cuanto al límite este, se trata de una estructura de gran envergadura a escala regional. Según Arenas et al. (2004) consiste en un despegue extensional que limita la Unidad de Santiago, denominado despegue de Pico Sacro. Hacia el NO este límite tiene una expresión de desgarre dextro (desgarre de Punta Langosteira). No se han encontrado indicios de oro relacionados con esta estructura al sur de Corcoesto, sin embargo hacia el norte aparecen, próximas a este contacto, algunas mineralizaciones en las localidades de Caión y en las proximidades de cabo Prior.

Los granitos en el área de Corcoesto presentan una intensa deformación que los llega a transformar en ortogneises. Son granitos peraluminicos sincinemáticos a postcinemáticos. Se tratan de granitos autóctonos y subautóctonos, relacionados espacial y temporalmente con el metamorfismo regional y con procesos de anatexia, emplazados desde la interfase D2-D3 hasta finales de la D3 (330-300 Ma) formando grandes alineaciones según las directrices variscas (Cuesta y Gallastegui, 2004). El yacimiento se encuentra dentro de una de estas alineaciones graníticas denominada Alineación granítica de Barbeito-Monteneme-Pico de Meda.

Esta alineación se ha descrito como una banda arqueada de granitos que intruyen en los metasedimentos del Dominio Esquistoso y en el extremo NO del Complejo de Ordenes. Son posteriores a la fase de deformación D2 ya que intruyen el apilamiento formado por las unidades alóctonas que constituyen la Zona de Galicia Trás-os-Montes y están deformados por la D3 intensamente en el área de Corcoesto. Se trata de granitos de dos micas, con proporciones variables de moscovita y biotita, a menudo muy leucocráticos. Presentan gran variedad de facies en función de la relación biotita/moscovita, tamaño de grano y abundancia y dimensiones de los fenocristales de feldespato. Así mismo, en esta banda afloran granitoides biotíticos relativamente homogéneos (García-Nieto, 2008).

2.1.1. Litología

Las litologías presentes son difíciles de clasificar debido a los diferentes grados de deformación y migmatización que han sufrido y que por lo tanto han modificado su textura original, siendo frecuentes las facies intermedias. A pesar de ello, es posible diferenciar un grupo de rocas de origen granítico, en su mayoría deformadas y un conjunto de rocas de origen sedimentario con cierto grado de metamorfismo y deformación, en las que predominan los esquistos biotíticos. En base a criterios descriptivos y características reconocibles visualmente se diferencia las siguientes litologías: ortogneises leucocráticos, ortogneises biotíticos, migmatitas y esquistos. Además hay rocas subvolcánicas félsicas en diques que cortan a la foliación principal y demás litologías (Figura 2.1) (García-Nieto, 2008).

- Ortogneises leucocráticos

Regionalmente corresponden a los granitos de la alineación granítica de Barbeito-Monte Neme-Pico de Meda. Se incluyen dentro de los granitos peraluminicos sincinemáticos (Cuesta y Gallastegui, 2004), y presentan una intensa foliación milonítica por lo que se clasifican como ortogneises.

Petrológicamente son rocas porfiríticas de grano medio a grueso con foliación milonítica de desarrollo irregular y abundantes porfidoclastos. Están constituidas por feldespato potásico, plagioclasa y cuarzo, con biotita y moscovita en proporciones variables. Como minerales accesorios presentan apatito, circón y opacos. Los minerales opacos están constituidos mayoritariamente por arsenopirita y en menor proporción por pirita. Al microscopio se observa una alternancia de dominios de grano fino, cataclásticos con formas anastomosadas e irregulares, con otras de grano grueso que corresponde a relictos de la roca granítica pre-deformación. Ambos están constituidos por cuarzo y feldespato; los cristales presentan evidencias de deformación interna como puede ser la aparición de subgranos, extinción en mosaico y ondulante. Las micas presentan orientación disponiéndose paralelas a la foliación y preferentemente en el límite entre los dominios (García-Nieto, 2008).

- Ortogneises biotíticos

La deformación que los afecta es muy heterogénea lo que permite reconocer su origen ígneo en las zonas con menor deformación, por lo que son considerados como ortogneises. Presentan una textura porfídica, constituida principalmente por porfidoclastos de feldespato y cuarzo, además presenta abundantes micas, en su mayoría biotita. En los ortogneises biotíticos al igual que en los leucocráticos se observa una foliación en este caso marcada por la orientación de las biotitas dando lugar a una fabrica milonítica (García-Nieto, 2008).

- Migmatitas

Presentan frecuentemente texturas irregulares de tipo nebulítico y en otros casos tienen un carácter bandeado. Estas últimas están formadas por bandas predominantemente biotíticas, de centimétricas a métricas, de grano medio a grueso, presentan una textura esquistosa (melanosoma) con intercalaciones de bandas cuarzo-feldespáticas (leucosoma). Los contactos con las litologías adyacentes suelen ser graduales debido al propio proceso de fusión parcial que origina las migmatitas, y al estar afectados por la deformación sobreimpuesta. Pueden estar afectadas por la foliación principal milonítica, siendo las texturas de tipo oftalmínico las más comunes, con abundantes porfidoclastos en los cuales se aprecian ocasionalmente rotación, colas de presión y formas sigmoidales (García-Nieto, 2008).

- Esquistos biotíticos

De potencia variable a escala de yacimiento. Está constituida principalmente por biotita, moscovita, cuarzo, microclina, turmalina y rutilo. La foliación es de carácter milonítico o

filonítico cuando son las micas el componente principal. La foliación esta constituida por un clivaje en dominios, formado por una alternancia de bandas predominantemente cuarzo-feldespáticos y otros de micas (García-Nieto, 2008).

- Diques felsíticos

Estos diques representan el último evento ígneo por lo que cortan a la mayoría de las estructuras presentes en la zona incluso a la mineralización. Únicamente son cortados por un sistema posterior a ellos de filones de cuarzo de dirección NO. Los diques son de carácter subvolcánico y se encuentran rellenando fracturas abiertas en los últimos estadios de evolución de la cizalla principal o posteriormente. En algunos casos se emplazan aprovechando la apertura de estructuras aproximadamente paralelas a la foliación principal de dirección N30E y en otros casos aparecen en estructuras N70E a N70W (García-Nieto, 2008).

Son rocas porfídicas de grano fino constituidas principalmente por plagioclasa, en cristales idiomórficos, tabulares y alargados. También hay fenocristales de plagioclasa y cuarzo. El cuarzo presenta forma redondeada y golfos de corrosión. Entre los minerales accesorios se encuentran el anfíbol, circón, sericita y feldespato potásico; entre los minerales opacos destaca la abundancia de pirita. Estos diques presentan una alteración propilítica, con una cloritización intensa, apareciendo epidota en pequeños cristales reemplazando a la plagioclasa (García-Nieto, 2008).

2.2.2. Estructura

En la zona de Galicia-Trás-os-Montes las estructuras principales son grandes cabalgamientos asociados al emplazamiento de los mantos, con dos grandes episodios de deformación dúctil asociados denominados D1 y D2; así mismo existe una tercera fase D3 de edad carbonífero medio-superior. La fase D1 se inicia en el devónico medio, se desarrollan pliegues más o menos verticales NW-SE y que generarían una foliación de plano axial S1. En el carbonífero inferior tiene lugar el comienzo de la fase D2 que lleva asociada unos pliegues acostados con el flanco inverso muy corto. La foliación S2 asociada, se dispone subhorizontal, afectando y enmascarando la S1 previa. Por último, tiene lugar la fase D3 de edad westfaliense, en la cual se desarrollan pliegues de eje subvertical, con curvaturas suaves, anchos y de poca amplitud. Llevan asociada un esquistosidad de crenulación S3 subvertical, que no llega a enmascarar totalmente a la S2. Durante la tercera fase de deformación varisca también se desarrollan importantes zonas de cizalla dúctil subparalelas. En las últimas fases variscas se produce el relajamiento y extensión post-colisional, con el desarrollo de varios sistemas de fallas E-W, NE-SW y NW-SE (Noronha et al., 1981).

La estructura principal de la zona de Corcoesto es una cizalla dextra N30E que afecta a todas las litologías y estructuras previas; todos los materiales previos que se sitúan entre la Unidad

de Santiago, al este y la Unidad de Malpica-Tui, al oeste, sus límites corresponden con los del Dominio Esquistoso en esta zona. Sin embargo, las estructuras relacionadas con fases de deformación previas a la cizalla son escasas en el área de Corcoesto. Asumiendo que las fallas de cizalla subverticales que limitan el Dominio Esquistoso en esta zona, han tenido lugar durante la D3, es esta la fase que mayor desarrollo alcanzó en el área de Corcoesto y su expresión más extendida es una foliación milonítica (García-Nieto, 2008).

Las condiciones de formación han ido variando a lo largo de su evolución aunque principalmente se pueden diferenciar tres etapas: dúctil, frágil-dúctil y frágil, caracterizadas cada una de ellas por el predominio de unas determinadas estructuras (García-Nieto, 2008).

En la etapa dúctil se inicia la cizalla, la cual se considera de primer orden. Las condiciones dúctiles dan lugar a una foliación milonítica orientada N30E con un buzamiento medio de unos 70-80° hacia el oeste, siendo esta la foliación principal del área de Corcoesto (García-Nieto, 2008).

La etapa frágil-dúctil está relacionada con cizallas de segundo orden con respecto a la principal. Se diferencian dos cizallas, las cizallas con sentido de movimiento dextro (Riedel R1 o sintéticas) con una orientación media N70E y las cizallas con movimiento senestro (Riedel R2 o antitéticas) con una orientación N40W-N70W. La mayoría de las mineralizaciones tienen lugar en la etapa frágil-dúctil, ya que en esta etapa se forman fracturas que tienden a abrirse y rellenarse. Las bandas R1 producen milonitización y cataclasis, lo que indica que aún predominan las condiciones dúctiles, aunque pueden presentarse junto a venas de cuarzo características de la etapa frágil-dúctil. También originan deflexión de la foliación previa y de los contactos litológicos que tenían orientaciones N30E y que tienden a situarse paralelos a la dirección de las bandas R1. Este plegamiento se puede apreciar desde los bordes hasta el centro de estas zonas de cizalla lo que indica que son posteriores a la foliación milonítica producida por la cizalla de primer orden y que la deformación ha tenido lugar en condiciones dúctiles. Por último, las bandas R1 originan el desarrollo de venas y filones de cuarzo. Las venas de mayor continuidad y potencia son las paralelas a la cizalla, las que presentan un bajo ángulo. Las venas y filones aparecen deformados indicando que la cizalla ha permanecido activa durante y después de su formación y sitúan su formación en condiciones frágil-dúctiles. Las R2 se encuentran subordinadas a las R1 pero se pueden encontrar separadas de estas. Tienen un carácter distensivo y tienen asociadas a ellas venillas de cuarzo, las cuales se encuentran deformadas indicando que la cizalla sigue activa tras su formación. La deflexión de la foliación previa las sitúa en un régimen dúctil pero el emplazamiento de las venas de cuarzo se produjo en condiciones frágiles, rellenándose el hueco a medida que se fue formando (García-Nieto, 2008).

La etapa frágil se caracteriza por la presencia de brechas y filones extensionales que aparecen dentro de bandas de cizalla N70E (R1) y siguiendo esa misma dirección. Son brechas con poca matriz, aproximadamente menos del 10% de la roca, con un tamaño de los clastos de 1

cm. Los fragmentos no suelen estar orientados aunque si se aprecia una orientación preferente de las fracturas que producen la brechificación. Estas brechas pueden corresponder a una reactivación de las estructuras producidas por las R1 en condiciones más frágiles o bien a zonas transtensionales o *jogs* dilatacionales desarrollados durante la etapa frágil-dúctil dentro de las bandas R1. Dentro de esta etapa también se incluyen venas y filones extensionales (tipo T) con una orientación N45-30°, que aparecen asociados a algunas bandas de cizalla N70E. Estas venas presentan texturas poco deformadas aunque con un cierto grado de brechificación sobreimpuesta (García-Nieto, 2008).

Posteriormente, hay una etapa más tardía de deformación, en la que se produce la apertura de las fracturas por las que intruirían los diques felsíticos, cuyas estructuras (fallas, brechificación, reactivación de estructuras previas y formación de filones de cuarzo tardíos e indeformados) cortan a las anteriores. Estos diques aprovechan la apertura de fracturas aproximadamente paralelas a la foliación principal (N30E) o bien a las estructuras N70E o N70W (García-Nieto, 2008).

2.2.3. Mineralización

Las mineralizaciones presentes en el yacimiento de Corcoesto están asociadas a estructuras tipo venas y filones de cuarzo. Así mismo se han visto diseminaciones de arsenopirita con alto contenido en oro. La distribución de estas estructuras mineralizadas tienen un control netamente estructural y guardan una estrecha relación con la cizalla regional N30E, con movimiento dextro y sus estructuras asociadas.

La mineralización de oro en el yacimiento consiste en venas de cuarzo, brechas de cuarzo y silicificación correspondientes a las zonas de extensionales comprendidas en la banda de cizalla dextra Malpica-Noia. Las venas de cuarzo y las brechas están presentes en los ortogneises leucocráticos, neises biotíticos y esquistos. El yacimiento está formado por varios sistemas de venas de importancia todas ellas de dirección noreste. En las zonas amplias de silicificación predominan las venas estrechas de cuarzo con arsenopirita, denominadas *sheeted veins* (Figura 2.2).

La mineralización de mayor importancia en el yacimiento es una estructura de dirección N70E localizada en la zona central del yacimiento que corta transversalmente a todas las unidades litológicas de dirección N30E. La zona central y oeste de esta estructura se conoce como sistema de venas del Pozo do Inglés mientras que el extremo oriental se conoce como el sistema de venas de Petón de Lobo; ambos nombres proceden de la terminología local (Figura 2.3) dada por los antiguos trabajos subterráneos (García-Nieto, 2008).

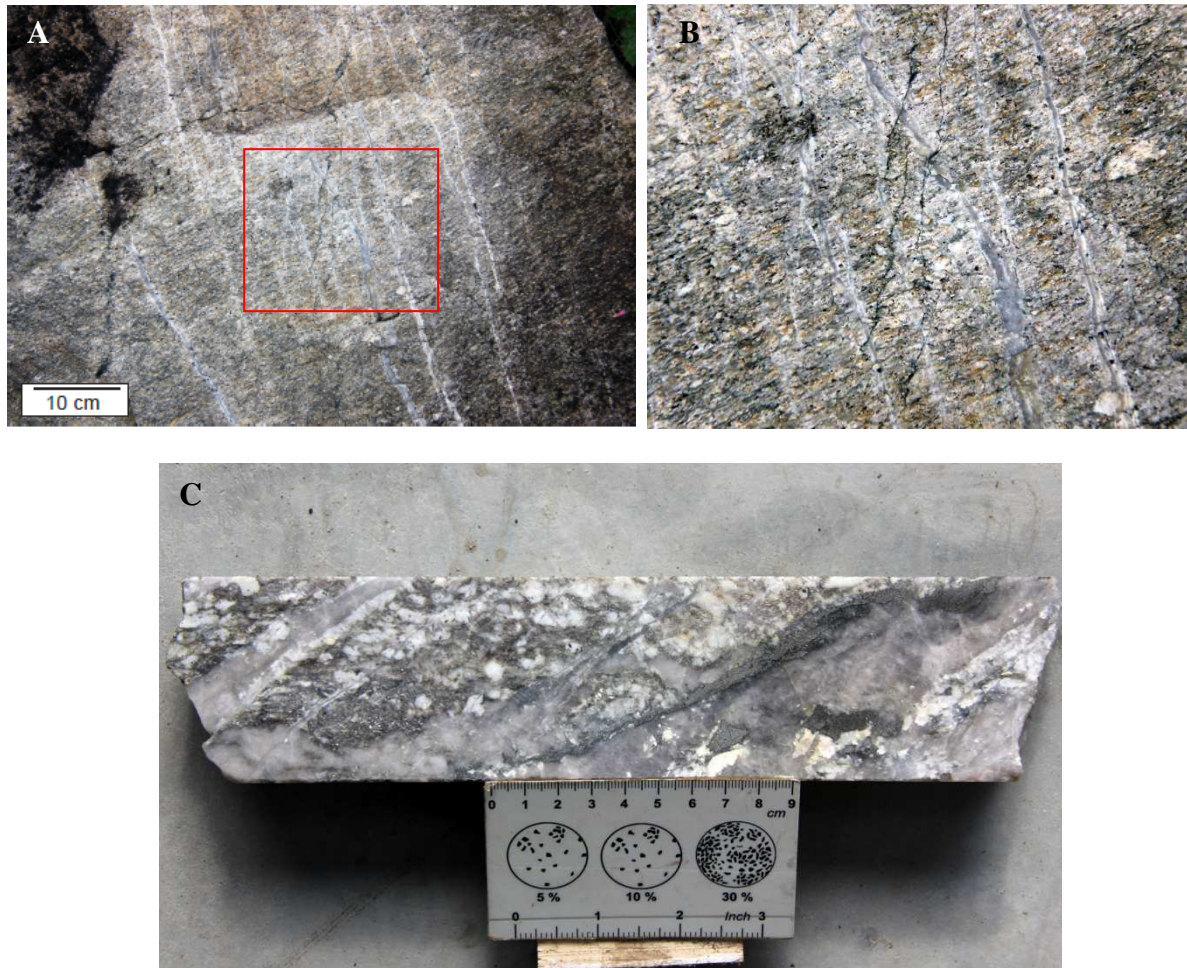


Figura 2.2. A. Sheeted veins desarrolladas en gneises leucocráticos. B. Detalle de la fotografía anterior donde se observa que las venas están formadas por cuarzo gris y feldespato potásico preferentemente en las salbandas. C. Venas de cuarzo gris y feldespato potásico con arsenopirita.

Capítulo 3 – Metodología: descripción de las muestras y técnicas analíticas e instrumentales

3.1. Descripción de las muestras

3.2. Microscopía óptica

3.3. Microscopía electrónica de barrido

3.4. Microsonda electrónica

3.5. LA-ICP-MS

3.1. Descripción de las muestras

Para la realización de este trabajo, se elaboraron a partir de varios testigos de sondeos 22 láminas delgadas pulidas sin cubreobjetos, para así facilitar la realización de todos los estudios y análisis necesarios. De todas las láminas, se seleccionaron las más interesantes y representativas para la realización de los diferentes estudios.

Las muestras 12W194 corresponden a un gneis de grano grueso (Figura 3.1), y han sido tomadas entre los 260,8 a 261 m de testigo.

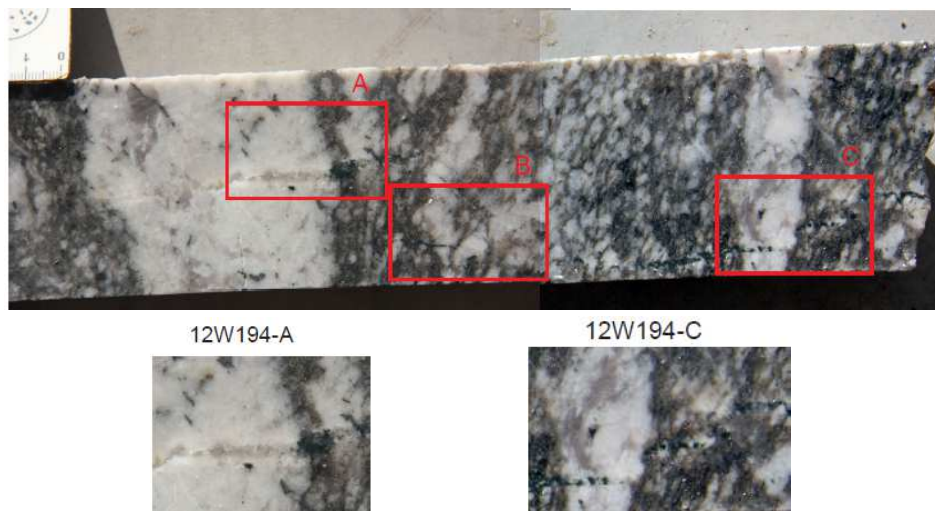


Figura 3.1. Testigo a partir del cual se obtuvieron las muestras para la elaboración de las láminas delgadas 12W194.

Las muestras 12W204 corresponden a un gneis de grano grueso (Figura 3.2), y han sido tomadas entre los 45,1 a 45,6 m de testigo.

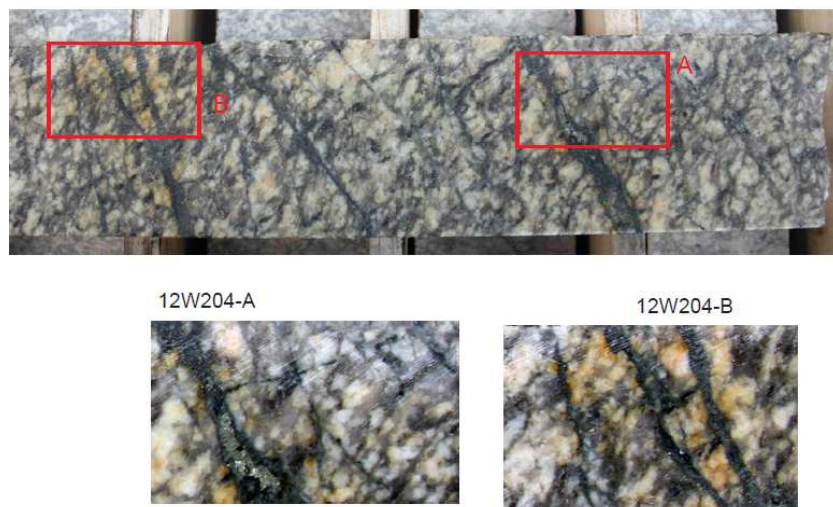


Figura 3.2. Testigo a partir del cual se obtuvieron las muestras para la elaboración de las láminas delgadas 12W204.

Las muestras 12W79 corresponden a un esquistó biotítico (Figura 3.3), y han sido tomadas entre los 185,6 a 186,1 m de testigo.

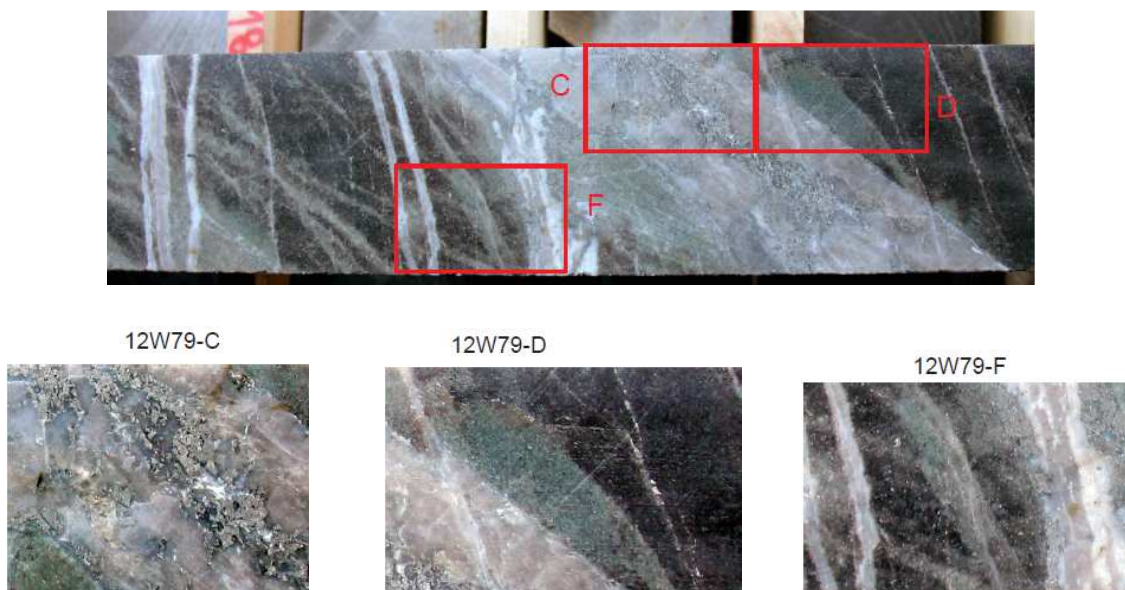


Figura 3.3. Testigo a partir del cual se obtuvieron las muestras para la elaboración de las láminas delgadas 12W79.

Las diferentes técnicas empleadas en el desarrollo del presente trabajo, que están disponibles en la Facultad de Geología y en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo, son:

- Microscopía Óptica de luz polarizada (luz transmitida y reflejada)
- Microscopía Electrónica de Barrido (con microanálisis EDS integrado)
- Microsonda Electrónica
- LA-ICP-MS (del inglés *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)

3.2. Microscopía óptica de luz polarizada

En los estudios petrográficos y de descripción de las litologías y las paragénesis minerales presentes en ellas se utilizó un microscopio Leica modelo DM2500P, equipado con sistemas de iluminación por luz transmitida y reflejada, con objetivos de x4, x10, x20 y x50 (Figura 3.4). Así mismo para la toma de fotografías se utilizó un microscopio Zeiss Axiolab Pol, con iluminación por luz transmitida y reflejada y equipado con un tubo de acoplamiento para cámara fotográfica digital y con objetivos de x5, x10, x20, x50.



Figura 3.4. Microscopio óptico de polarización disponible en la Facultad de Geología de la universidad de Oviedo (tomada de www.leica-microsystems.com).

3.3. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido también conocida como SEM (del inglés *Scanning Electronic Microscopy*) se basa en la interacción entre la muestra y un haz de electrones que se hace incidir sobre la muestra. Como resultado la muestra puede emitir distintos tipos de radiación, como electrones secundarios o rayos X. Estas respuestas pueden registrarse y medirse para obtener diferentes tipos de información. Los electrones secundarios son electrones que son “arrancados” de la superficie de la muestra al incidir sobre ella un haz de radiación con una energía superior a la energía de ionización propia del material analizado. Esta radiación ofrece información sobre la topografía de la muestra y su registro permite construir imágenes detalladas de la superficie. Para la realización de este trabajo nos interesa la información obtenida de los electrones retrodispersados. Los electrones retrodispersados son electrones del haz primario que “rebotan” en la superficie de la muestra en función del número atómico de los átomos afectados, de ahí que los electrones retrodispersados proporcionen información composicional de la muestra y permiten la realización de mapas de composición. Esto ha permitido diferenciar bandeados composicionales en los cristales de arsenopirita básicamente por variaciones en los contenidos de As y S. También ha facilitado la observación de inclusiones de pequeño tamaño de minerales muy densos, como Au y Bi nativo o minerales de Bi y Pb, en los cristales de arsenopirita. Estas inclusiones eran difíciles de observar por medios ópticos sin embargo esta técnica ofrece una mayor resolución con respecto al microscopio óptico (Aballe et al., 1996).

Para la realización de este trabajo se utilizó un equipo JEOL modelo JSM-6610LV, como el de la Figura 3.5. Este equipo puede trabajar entre 0.5 y 30 kV, permitiendo alcanzar una resolución de hasta 3,00 nm, y con unos aumentos de x5 hasta x50.000. En este caso el aumento máximo empleado fue de x1000. El equipo opera a través de un PC permitiendo la captura instantánea de imágenes digitales. El SEM tiene integrado un equipo de microanálisis INCA Energy 350 con detector EDS modelo Xmax 50, el cual opera mediante un software con la posibilidad de marcar los puntos o áreas de análisis sobre la imagen de electrones

retrodispersados, permitiendo obtener análisis semicuantitativos instantáneos. Este software permite el tratamiento posterior de las señales registradas, identificación y selección de picos, etc.



Figura 3.5. Microscopio electrónico de barrido de los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo (tomada de www.sct.uniovi.es).

En este caso las muestras analizadas deben estar pulidas y revestidas de un material conductor. Dado que la conductividad de la muestra es pequeña, como consecuencia de la irradiación con el haz del microscopio, la muestra se carga lo que disminuye la calidad y resolución de la imagen. Para reducir este efecto, la muestra se recubre por evaporación con una película conductora de carbono, que debe ser continua y recubrir todas las partes de la muestra, que facilita la descarga de la muestra a través del soporte metálico (González et al., 1991). Las láminas delgadas fueron metalizadas con carbono mediante un equipo evaporador BIO-RAD.

3.4. Microsonda electrónica

El fundamento de esta técnica analítica es el mismo que el del microscopio electrónico de barrido, sin embargo este último está más enfocado a la obtención de imágenes con una mayor resolución mientras que la microsonda está pensada para obtener una mayor precisión y exactitud en los análisis cuantitativos, en detrimento de la resolución de las imágenes. La microsonda utiliza mayores aceleradores del haz de electrones, entre 15 y 35 kV, focalizándolos en áreas más pequeñas que el microscopio de barrido, con unos diámetros entre 1 y 2 μm . La microsonda se basa en el análisis de la radiación de rayos X emitida por la muestra al ser excitada su superficie por el chorro de electrones. La detección se realiza mediante espectrómetros WDS, basados en la dispersión de las longitudes de onda y equipados con cristales de diferente espaciado d en función de los elementos que se deseen analizar. En los análisis cuantitativos se utilizan muestras patrón de composición conocidas para comparar las intensidades de las líneas de emisión de rayos X de cada elemento con las de la muestra a estudiar (González et al., 1991).

La superficie de las muestras han de estar pulidas y recubiertas de un material conductor, en este caso se metalizaron con carbono, por lo que las muestras utilizadas tanto en el SEM como en la microsonda electrónica han sido prácticamente las mismas.

En la elaboración de este trabajo se utilizó el equipo Cameca SX-100 de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo, que dispone de cinco espectrómetros WDS, un EDS, y además cuenta con detectores de electrones secundarios, retrodispersados y absorbidos, así como de catodoluminiscencia (Figura 3.6). En algunas sesiones se emplearon imágenes de electrones retrodispersados para facilitar la localización de los distintos puntos de análisis.



Figura 3.6. Equipo de microsonda electrónica de los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo (tomada de www.sct.uniovi.es).

Los elementos analizados en los minerales opacos fueron S, Fe, As, Sb, Te, Au, Ni, Se, Ag, Cu, en algunos análisis se incluyeron Pb, Bi, Co. Dado que en los primeros análisis no se detecta Pb, Bi ni Co se decide excluir estos elementos en los siguientes análisis. Los estándares empleados para la calibración de la microsonda se detallan a continuación en la Tabla 3.1. Las condiciones de trabajo fueron 20 Kv de voltaje y 100 nA de corriente de haz de electrones, el tiempo de medida varía entre 160 y 180 segundo para cada elemento. Los límites de detección de los elementos traza en las diferentes sesiones analíticas se presentan en la Tabla 3.2.

Elemento	Pico	Estándar
S	K α 1	FeS ₂
Fe	K α 1	FeS ₂
As	L α 1	AsGa
Sb	L β 1	Sb ₂ S ₃
Te	L α 1	PtTe ₂
Au	L α 1	Au
Ni	K α 1	Ni
Se	L α 1	Cu ₂ Se
Ag	L α 1	Ag ₂ S
Cu	K α 1	CuFeS
Pb	L α 1	PbS
Bi	M β 1	Bi
Co	K α 1	Co

Tabla 3.1. Elementos, líneas analizadas y estándares utilizados en la microsonda.

	Límites de detección			
Fecha análisis	17/11/2014	17/11/2014	3/12/2014	15/04/2015
Elemento traza				
Sb	86	72	71	73
Te	85	70	70	71
Au	258	184	185	198
Ni	63	51	52	52
Se	148	134	129	-
Ag	-	87	87	-
Cu	-	-	64	61
Pb	578	-	-	494
Bi	409	-	-	-
Co	223	-	-	79

Tabla 3.2. Tabla que recoge los diferentes elementos traza analizados y los límites de detección medios de cada elemento para las diferentes sesiones analíticas con la microsonda electrónica.

3.5. LA-ICP-MS

La LA-ICP-MS (del inglés *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) es una técnica cuyo beneficio es la sencillez en la preparación de las muestras. Los sistemas de ablación laser permiten introducir muestras sólidas en el ICP-MS mediante la ablación y evaporación de fragmentos de la superficie de las muestras sólidas, generando partículas finas

para ser directamente transportadas al ICP. Esta técnica permite la detección de elementos traza con límites de detección de ng/g (ppb) o inferiores. La evaporación preferente de elementos volátiles durante la ablación causa un cambio en la sensibilidad en función del tiempo a medida que aumenta la profundidad del agujero (cráter) (Asai et al., 2015).

La ablación láser consiste en la atomización de la muestra de interés por medio de un láser de alta potencia. El haz láser impacta en la superficie de la muestra dispuesta en una celda de ablación en una atmósfera inerte, como por ejemplo Argón o Helio, a presión atmosférica. El haz convierte instantáneamente la zona de impacto de la muestra sólida en un aerosol de los constituyentes en fase vapor el cual es transportado por una corriente de Ar o He hacia la fuente de ionización del ICP-MS. El aerosol generado por el láser es entonces vaporizado, atomizado e ionizado. Finalmente, los iones cargados positivamente pueden ser analizados utilizando diversos tipos de espectrómetros de masas en los que se detectarán y separarán por su diferente relación masa/carga.

La exactitud y precisión en los análisis de los elementos mediante esta técnica está limitada por varios factores, incluyendo las condiciones del láser de ablación, de las condiciones analíticas del ICP-MS, sensibilidad instrumental, efecto matriz entre la muestra y los estándares, la deriva de la sensibilidad instrumental, efectos de fraccionamiento, exactitud de los valores recomendados de los materiales de referencia empleados para la calibración y del estándar interno usado para la normalización (Liu et al., 2013).

Las condiciones analíticas en la ablación laser incluyen el tamaño de muestreo, la frecuencia del laser, la densidad de energía, el modo de ablación laser y el gas portador. El tamaño del punto no sólo puede afectar a la sensibilidad y fraccionamiento elemental, sino también los efectos matriz, dependiendo de la carga de masa de la ICP (Liu et al., 2013).

El equipo que se utilizó es una ICP-MS Agilent 7500ce disponible en los Servicios Científico-Técnicos en el campus de Mieres de la Universidad de Oviedo. La LA-ICP-MS opera a una frecuencia de 10 Hz y al 100% de nivel de energía; la energía de laser es de 8.7 J/cm^2 con una velocidad de análisis de $4 \text{ } \mu\text{m/s}$. El tamaño de muestreo es de $30 \text{ } \mu\text{m}$. El tiempo de análisis es de 90 s; siendo la medición de 30 s de background y 60 s de tiempo de análisis de la muestra. La longitud de las líneas de análisis fue en torno a 250 micras, aunque en algunos casos se emplearon más de 60 segundos de análisis de muestra, obteniéndose unas líneas de análisis de unas 270 micras.

Uno de los problemas que existen a la hora de obtener datos cuantitativos de las muestras analizadas es el denominado “efecto matriz”, es decir, el efecto que produce la composición química o las propiedades físicas de la muestra sobre los resultados obtenidos con el instrumento. Este efecto está en relación con la cantidad de material de la muestra que es arrancado por el láser, que puede variar mucho dependiendo de cómo sea la muestra (Sylvester, 2008). Otro problema derivado es que el fraccionamiento de los elementos

químicos durante la volatilización de la muestra producida por el láser y/o en el ICP varía de unas muestras a otras. Estas variaciones en los fraccionamientos debidas al efecto matriz dan como resultado diferencias en la intensidad de la señal (generalmente expresada en cuentas por segundo (cps) partido de $\mu\text{g/g}$ o ppm) de los elementos analizados. Para minimizar estos efectos lo ideal es combinar una calibración externa mediante el uso de un estándar cuya matriz se asemeje a la muestra problema, con un estándar interno: un elemento químico cuya concentración en la muestra es conocida.

En el caso de muestras de sulfuros, como las analizadas en este estudio, análisis cuantitativos mediante esta técnica son aún algo problemáticos debido a la falta de estándares apropiados en el mercado. Esto ha hecho que algunos autores se hayan fabricado sus propios estándares en los laboratorios donde trabaja (p. ej. El estándar STDGL2b de la universidad de Tasmania) y que no se comercializan. El estándar que se ha utilizado en este estudio es el MASS-1 fabricado por Wilson et al. (2002) que consiste en un precipitado amorfo a partir de una solución con una matriz de Fe-Cu-Zn-S y que contiene un amplio rango de elementos calcófilos y siderófilos. También se utilizó el estándar NIST-610, que es un vidrio silicatado de Na y Ca dopado con elementos traza. Los isótopos analizados en este trabajo fueron ^{57}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{82}Se , ^{107}Ag , ^{111}Cd , ^{121}Sb , ^{125}Te , ^{197}Au , ^{208}Pb , ^{209}Bi .

La cuantificación de los contenidos en elementos traza en las muestras analizadas se hizo mediante la combinación de la calibración externa con MASS-1, y el contenido en Fe como estándar interno, medido con microsonda electrónica. Los análisis realizados en el estándar NIST-610 se utilizaron para conocer la deriva instrumental del aparato durante la sesión de análisis, de lo que se hablará posteriormente.

Junto a las muestras se colocan los estándares en la platina y se procede a realizar el vacío. Antes de analizar las muestras se realizan dos líneas en cada uno de los estándares, a continuación se analizan las diferentes muestras y al finalizar se vuelve a realizar otras dos líneas en cada uno de los estándares. En este caso se decide realizar los análisis en los estándares tan solo al comienzo y al final de los análisis ya que estos no son muy numerosos, en caso de que se realice un mayor número de análisis es conveniente realizar análisis en los estándares cada cierto número de análisis de muestra.

El portamuestras del módulo láser está provisto de un control computerizado de la posición de la muestra con respecto al haz láser, mediante etapas de traslación, x-y-z; la etapa de traslación, x-y, controla la posición del haz en la superficie de la muestra y el eje, z, permite posicionar el enfoque del haz sobre la misma. El sistema dispone de una cámara-microscopio que permite visualizar las áreas de interés en la muestra, así como posicionar el punto de impacto láser y su focalización.

Capítulo 4 – Resultados y discusión

4.1. Estudio petrográfico y mineralógico con microscopía óptica de luz polarizada

4.1.1. Muestra 12W194

4.1.2. Muestra 12W204

4.1.3. Muestra 12W79

4.2. Microscopía electrónica de barrido

4.3. Microsonda electrónica

4.4. LA-ICP-MS

4.1. Estudio petrográfico y mineralógico con microscopía óptica de luz polarizada

El estudio de las láminas a través de microscopía óptica de polarización por luz transmitida y reflejada permitió la caracterización mineralógica y textural de los diferentes encajantes. La microscopía óptica sirvió de base para planificar la utilización de otras técnicas complementarias.

4.1.1. Muestras 12W194

Gneis de grano grueso constituido por cuarzo y feldespato potásico mayoritariamente aunque también presenta moscovita de grano grueso a fino y plagioclasa (Figura 4.1). Se aprecian dos sistemas de venas, unas presentan cuarzo lechoso con feldespato potásico y un segundo sistema de venas, simultáneas al anterior, constituidas por clorita con arcillas y en ocasiones fluorita con carbonato o sin él. La clorita se presenta como cristales aciculares o bien como clorita vermicular. En algunos sitios se observa un tercer sistema de venas que corta a las anteriores y que está constituido por cristales de cuarzo de pequeño tamaño. Como minerales accesorios hay circón con uraninita, apatito y minerales opacos, arsenopirita principalmente y en menor proporción rutilo.

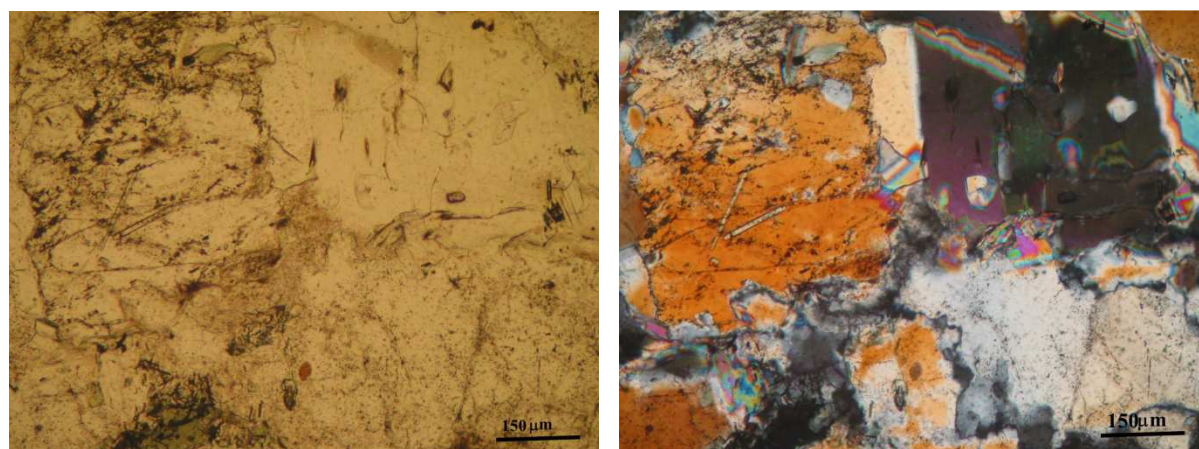


Figura 4.1. Imagen al microscopio óptico de la muestra 12W194B, cuyos constituyentes mayoritarios son el cuarzo y el feldespato potásico. A. Luz polarizada plana. B. Luz polarizada y analizada.

Las arsenopiritas se encuentran en delgadas venas, son cristales de pequeño tamaño de forma subhedral a euhedral, en ocasiones presentan inclusiones de sulfuros como esfalerita, calcopirita, pirrotina y bismutinita pueden presentar inclusiones de oro y bismuto nativos. En los cristales de arsenopiritas al cruzar nicols se observan discontinuidades ópticas. En algunos de los cristales esta discontinuidad óptica aparece en forma de parches irregulares (Figura 4.2) mientras que en otros se observa un borde en discontinuidad óptica con el resto del cristal, que en ocasiones están desarrollados en el entorno de fracturas rellenas por clorita (Figura 4.3). En algunos casos los cristales de arsenopiritas se encuentran cortados por

fracturas rellenas de clorita (Figura 4.4). Estos cristales que están cortados por las venas de clorita presentan zonas de discontinuidad óptica al cruzar los nicols en el entorno de las fracturas abiertas y que continúa en ocasiones a través de los cristales de arsenopirita en los que se observan discontinuidades ópticas. También se han observado arsenopiritas de tamaño de grano entorno al medio milímetro en venas de cuarzo junto a calcopirita. En otras ocasiones se han observado agregados de cristales anhedrales de pequeño tamaño de arsenopirita en las salbandas de venas rellenas de cuarzo lechoso, éstas arsenopiritas se caracterizan porque están muy retrabajadas y presentan fracturas posteriores rellenas de cuarzo y en ocasiones de carbonato.

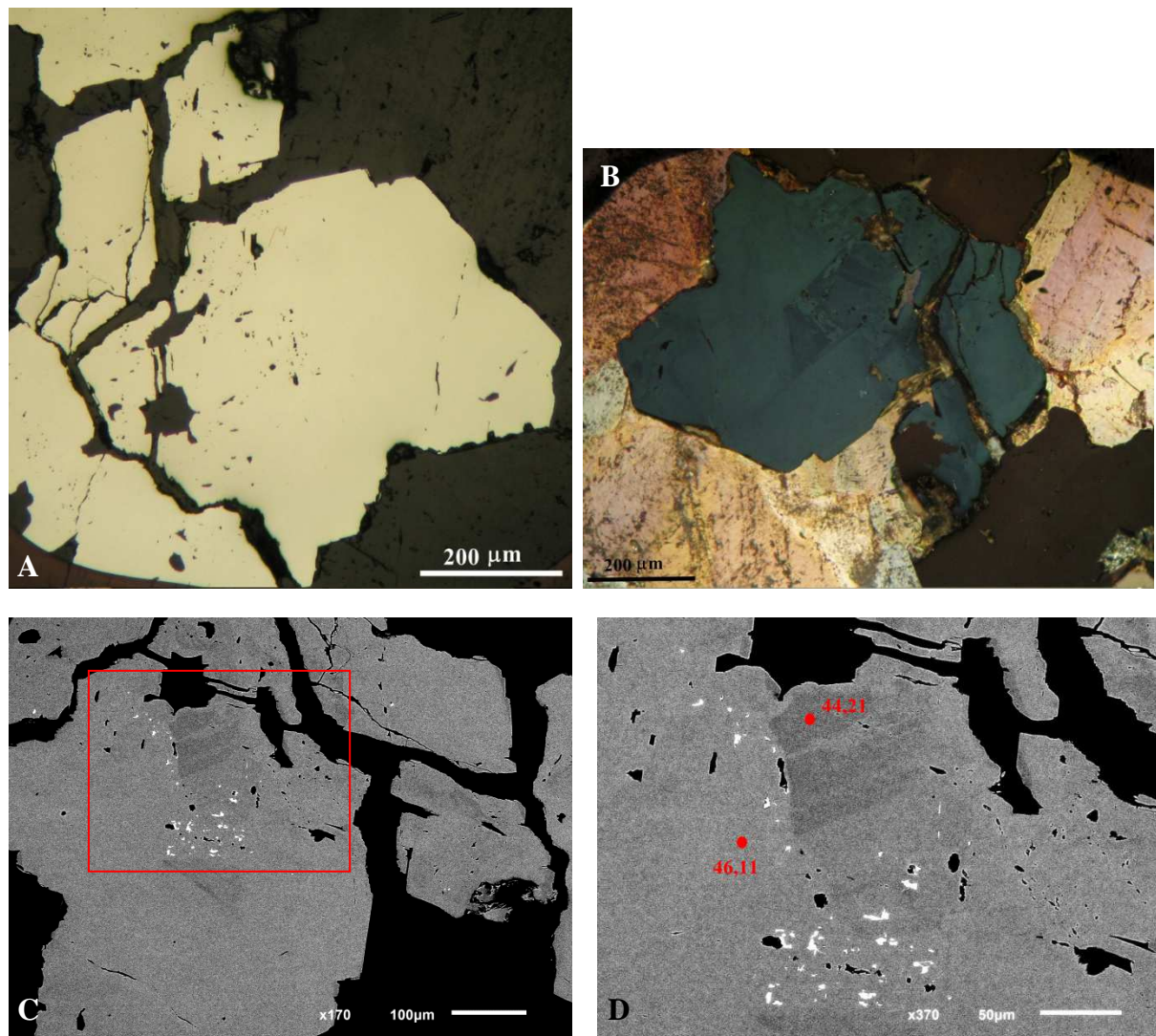


Figura 4.2. Cristales de arsenopirita de la muestra 12W194. A. Imagen de microscopio óptico de reflexión con luz polarizada plana. B. Imagen de microscopio óptico de reflexión con polarizada y analizada. C y D. Imagen de electrones retrodispersados donde se puede observar una zona más oscura en forma de parche en el cristal. Los contenidos en As (% en peso) medidos con el microscopio electrónico, representados en la imagen, ponen de manifiesto que la concentración de As es menor en las zonas oscuras.

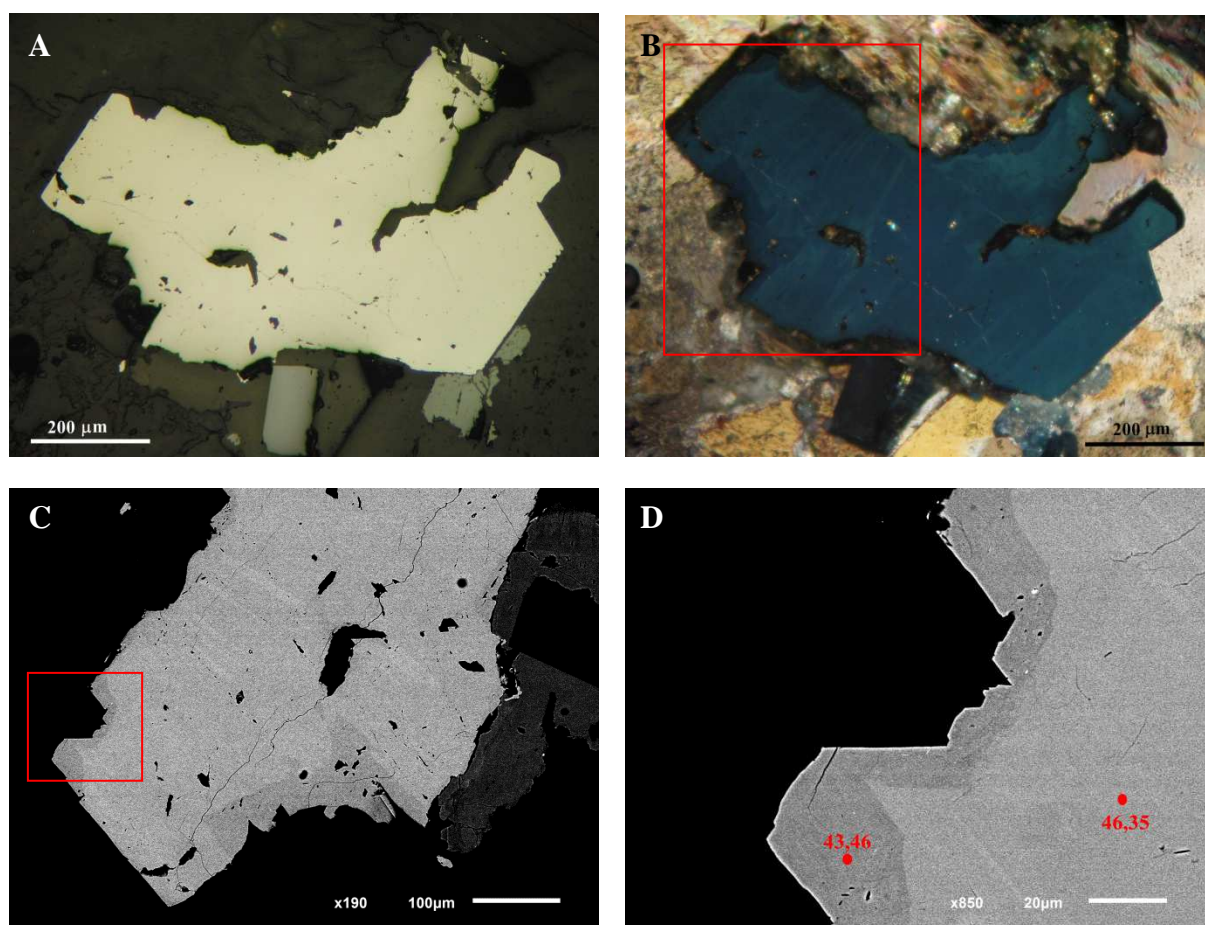


Figura 4.3. Cristales de arsenopirita de la muestra 12W194. A. Imagen de microscopio óptico de reflexión con luz polarizada plana. B. Imagen de microscopio óptico de reflexión con luz polarizada y analizada. Se observa un borde de discontinuidad óptica con el resto del cristal entorno a fracturas rellenas por clorita. C. Imagen de electrones retrodispersados. En el cristal se observa un borde más oscuro, en el cual los contenidos en As (% en peso) medidos con el microscopio electrónico, son menores.

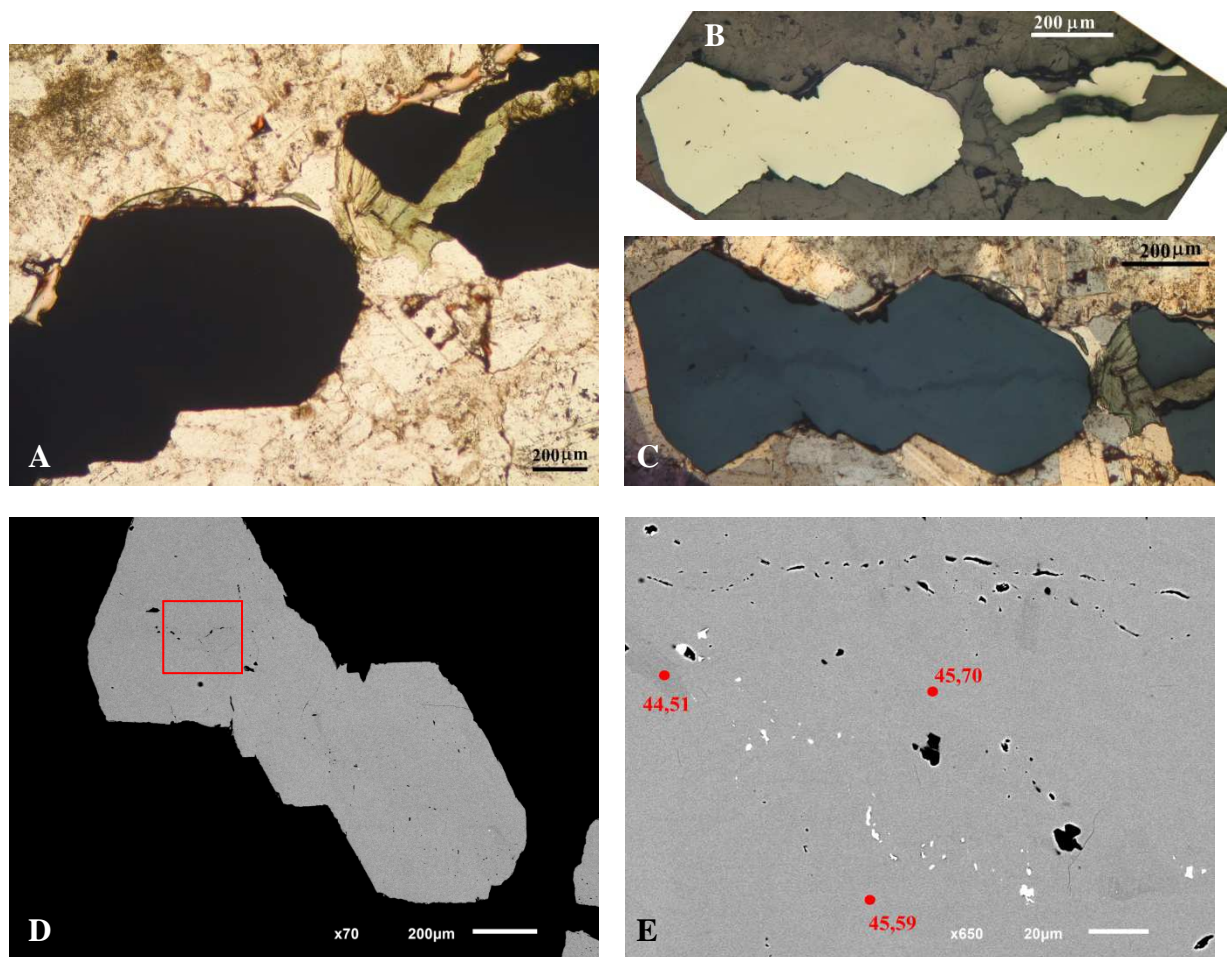


Figura 4.4. Cristales de arsenopirita cortados por fracturas rellenas de clorita de la muestra 12W194. A. Imagen de microscopio óptico de transmisión con luz polarizada plana. B. Imagen de microscopio óptico de reflexión con luz polarizada plana. C. Imagen de microscopio óptico de reflexión con polarizada y analizada. D y E. Imagen de electrones retrodispersados donde se puede observar, en la zona central del cristal, huecos de pequeño tamaño e inclusiones de minerales densos que al microscopio electrónico dan una señal alta. Los contenidos en As (% en peso) medidos con el microscopio electrónico, representados en la imagen, ponen de manifiesto que la concentración de As es menor en las zonas oscuras.

4.1.2. Muestras 12W79

La característica principal de las venas de esta muestra es que presenta una mayor deformación (Figura 4.5). Esquisto biotítico, constituido por feldespato potásico, cuarzo y abundante biotita; como minoritarios aparece rutilo, clorita, titanita (Figura 4.6). Presenta numerosas venas de diferente grosor que se cortan unas a otras, presentando en ocasiones más de una etapa de relleno. Las venas de mayor espesor son las venas de cuarzo gris en las que hay algo de feldespato potásico en las salbandas. Otro sistema de venas, de tipo “sheeted veins”, está cortando al anterior y presenta dos etapas de relleno. La primera etapa está constituida por cuarzo lechoso y feldespato potásico, además de scheelita y arsenopirita. También presenta venas rellenas de epidota. La segunda etapa está formada por cuarzo gris y arsenopirita principalmente (Figura 4.6). Un tercer sistema de venas están rellenas por carbonato con clorita, en otras ocasiones solo de carbonato o fluorita. Los minerales opacos son principalmente arsenopirita, como accesorio hay pirrotina, calcopirita, sulfosales de Bi y Pb, esfalerita y oro (Figura 4.7). Las arsenopiritas se presentan como cristales aislados o bien como agregados dentro de las venas o en las salbandas, y en menor proporción diseminados en el encajente. En general los cristales de mayor tamaño presentan una morfología anhedral a subhedral aunque los de menor tamaño son más idiomórficos.

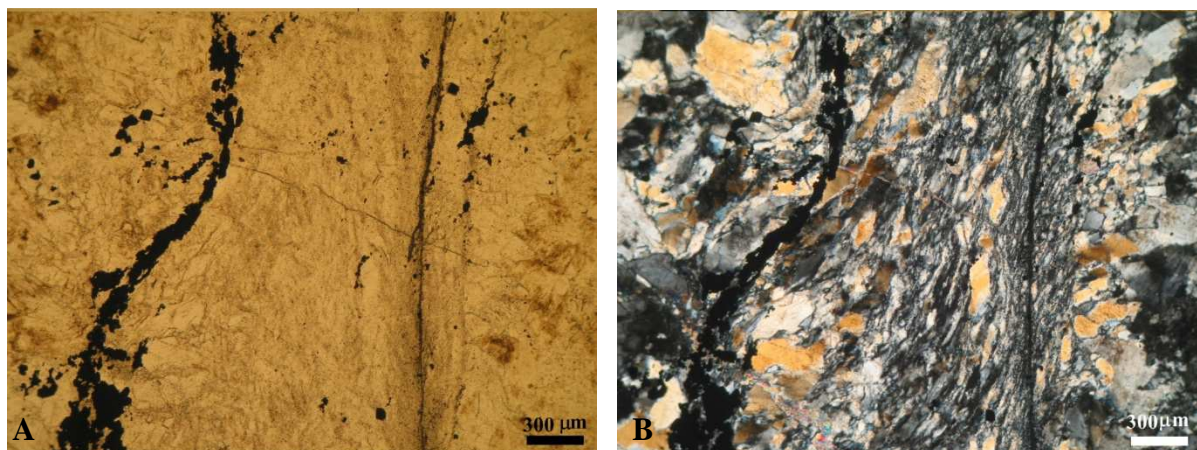


Figura 4.5. Imagen de la muestra 12W79 al microscopio óptico en la que observa un sistema de venas rellenas de arsenopirita además de otra vena de cuarzo deformado. A. Con luz polarizada plana. B. Con luz polarizada y analizada.

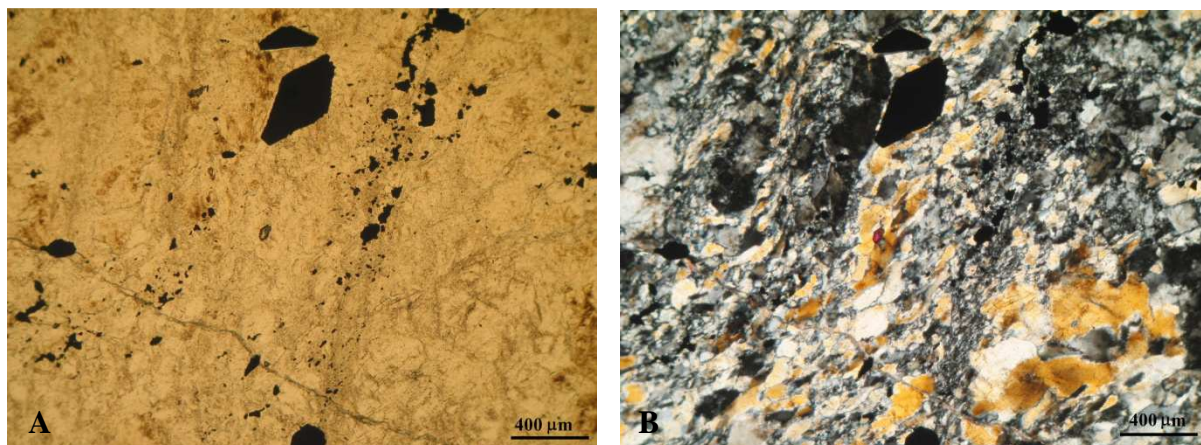


Figura 4.6. Imagen de la muestra 12W79 al microscopio óptico en la que observa un sistema de venas rellenas de arsenopirita y cuarzo. A. Con luz polarizada plana. B. Con luz polarizada y analizada.

Los cristales de arsenopirita están fracturados y estas fracturas están rellenas de carbonato (Figura 4.8). Alguna arsenopirita presenta inclusiones de distinto tamaño de pirrotina + calcopirita + esfalerita o pirrotina + calcopirita llevando también asociado oro en algunas de ellas. Otras inclusiones que se pueden observar en los cristales de arsenopirita son de sulfosales de Bi y Pb, de sulfosales de Bi y Pb + oro o sulfosales de Bi y Pb + oro + pirrotina. Algunas de las fracturas que presentan la arsenopirita, se ha visto de forma puntual, que están rellenas de sulfosales y calcopirita. Otra asociación mineral presente, aunque minoritaria, es la de rutilo con ilmenita y calcopirita. Se ha observado granos de oro diseminados en el encajante asociados a cloritización y en ocasiones asociados a cristales de arsenopirita. En estas muestras con luz reflejada se pueden diferenciar zonas dentro de un mismo cristal de arsenopirita, se observan zonas homogéneas en las cuales no se observan inclusiones ni picoteado (zona con una gran densidad de pequeños huecos) mientras que en otras zonas el cristal tiene un aspecto muy poroso debido a la abundancia de pequeños huecos (zonas picoteadas) (Figura 4.7). Los cristales de arsenopirita al cruzar nicols presentan discontinuidades ópticas en forma de parches irregulares, en alguna se ha observado un borde en discontinuidad óptica cuando el cristal está en contacto con otro cristal, y en el entorno de fracturas e inclusiones.

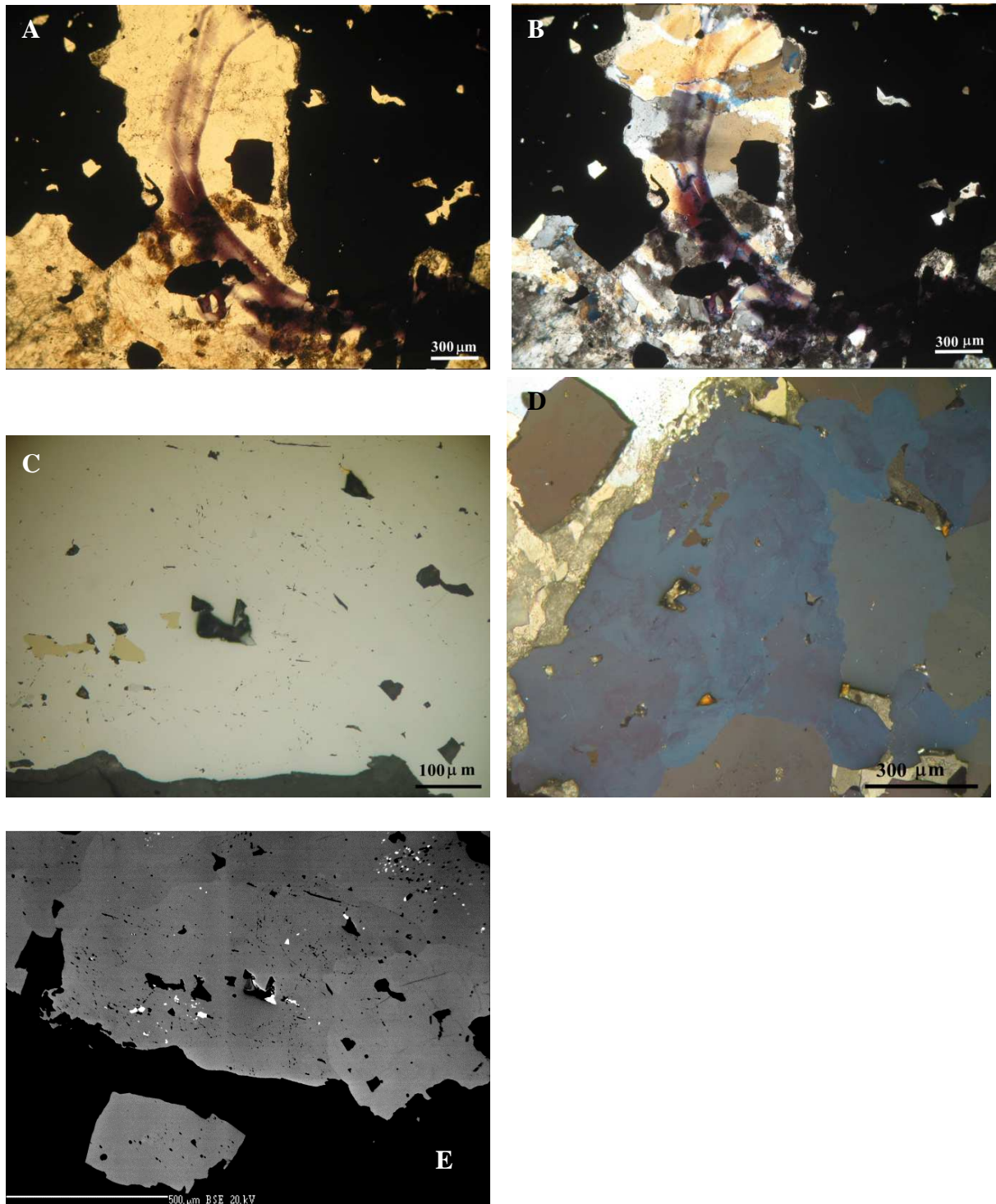


Figura 4.7. Imágenes de la muestra 12W79 A. Microscopio óptico de transmisión con luz polarizada plana en la que observa una vena de cuarzo y feldespato potásico con arsenopirita (opaco). B. Luz polarizada y analizada. C. Imagen de microscopio óptico de reflexión con luz polarizada plana donde se observan inclusiones de pirrotina, oro y esfalerita. D. Imagen de microscopio óptico de reflexión con luz polarizada y analizada. En el cristal se observan heterogeneidades ópticas en forma de parches (zonas oscuras y zonas claras) E. Imagen de electrones retrodispersados tomada en la microsonda electrónica donde se diferencian unas zonas picoteadas, que presentan un gran número de huecos, y unas zonas homogéneas.

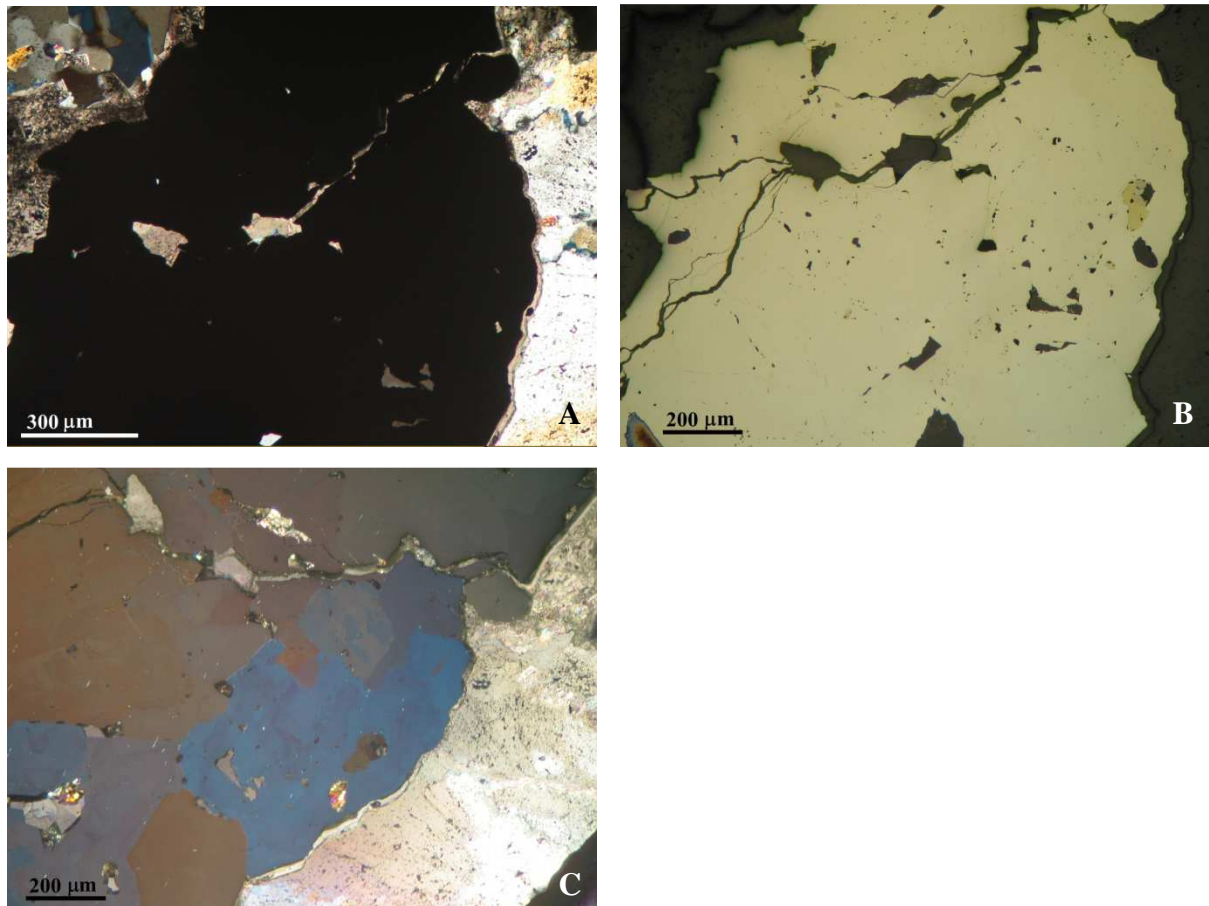


Figura 4.8. Imágenes de la muestra 12W79 A. Imagen tomada con microscopio óptico de transmisión, con luz polarizada y analizada, en la que observa un cristal de arsenopirita fracturado y la fractura está rellena de carbonato. B La misma imagen, con luz reflejada polarizada plana, donde se observan inclusiones de pirrotina, oro y esfalerita. C. Imagen de microscopio óptico de reflexión con luz polarizada y analizada. En el cristal se observan heterogeneidades ópticas en forma de parches, dando como resultado zonas oscuras y zonas claras.

4.1.3. Muestras 12W204

Ortogneis leucocrático de grano grueso, constituido por feldespato potásico, plagioclasa y cuarzo, y en menor proporción moscovita. Como minerales accesorios presenta biotita, apatito, circón y minerales opacos (Figura 4.9). Los opacos son principalmente arsenopirita aunque también hay pirita y algo de calcopirita además de granos de oro. Se diferencian varios sistemas de venas, uno representado por “sheeted veins” que están constituidas por minerales opacos principalmente con cuarzo y en ocasiones algo de moscovita, otras prácticamente perpendiculares a las primeras que están rellenas en unos caso de clorita, en otros de fluorita y en ocasiones de fluorita para pasar a moscovita y finalmente a cuarzo. Se pueden diferenciar dos estadios: un primer estadio en el que aparece la arsenopirita y un segundo estadio con pirita, calcopirita y clorita.

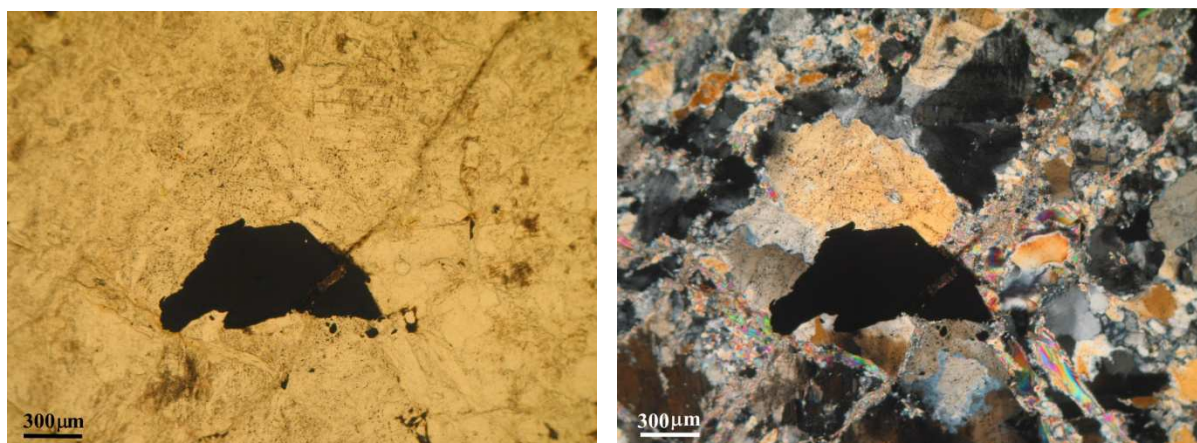


Figura 4.9. Imagen de microscopio óptico de la muestra 12W204. Se observan una vena de cristales de arsenopirita con cuarzo y moscovita. A. Con luz polarizada plana. B. Con luz polarizada y analizada.

Los minerales opacos, como ya se mencionó, se presentan en un sistema de fracturas (“sheeted veins”) caracterizadas por agregados de cristales de arsenopirita de forma subhedral con un tamaño de grano entorno al medio milímetro. Los cristales de arsenopirita presentan unos bordes rectos pero interpenetrados con otros cristales de arsenopirita. Algunos cristales de arsenopirita en contacto con cristales de pirita presentan fracturas desde el borde del cristal hacia el interior, las cuales están rellenas de calcopirita y pirita. La arsenopirita presenta pocas inclusiones y son de muy pequeño tamaño siendo estas de oro, bismutinita o sulfosales de Bi y Pb. En ocasiones la arsenopirita está cortada por venas de cuarzo y moscovita. Al cruzar nicoles las arsenopiritas presentan una heterogeneidad óptica bordeando el contacto entre granos (Figura 4.10). Además, hay cristales idiomórficos de pequeño tamaño.

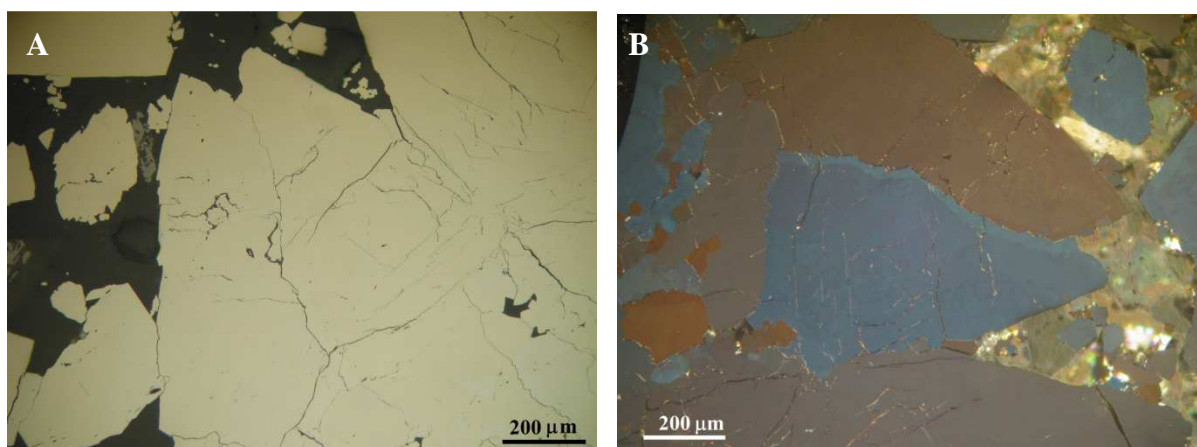


Figura 4.10. Imagen de microscopio óptico de reflexión en el que se observan cristales subhedrales de arsenopirita cuyos bordes presentan una discontinuidad óptica con respecto al resto del cristal. A. Con luz polarizada plana. B. Con luz polarizada y analizada.

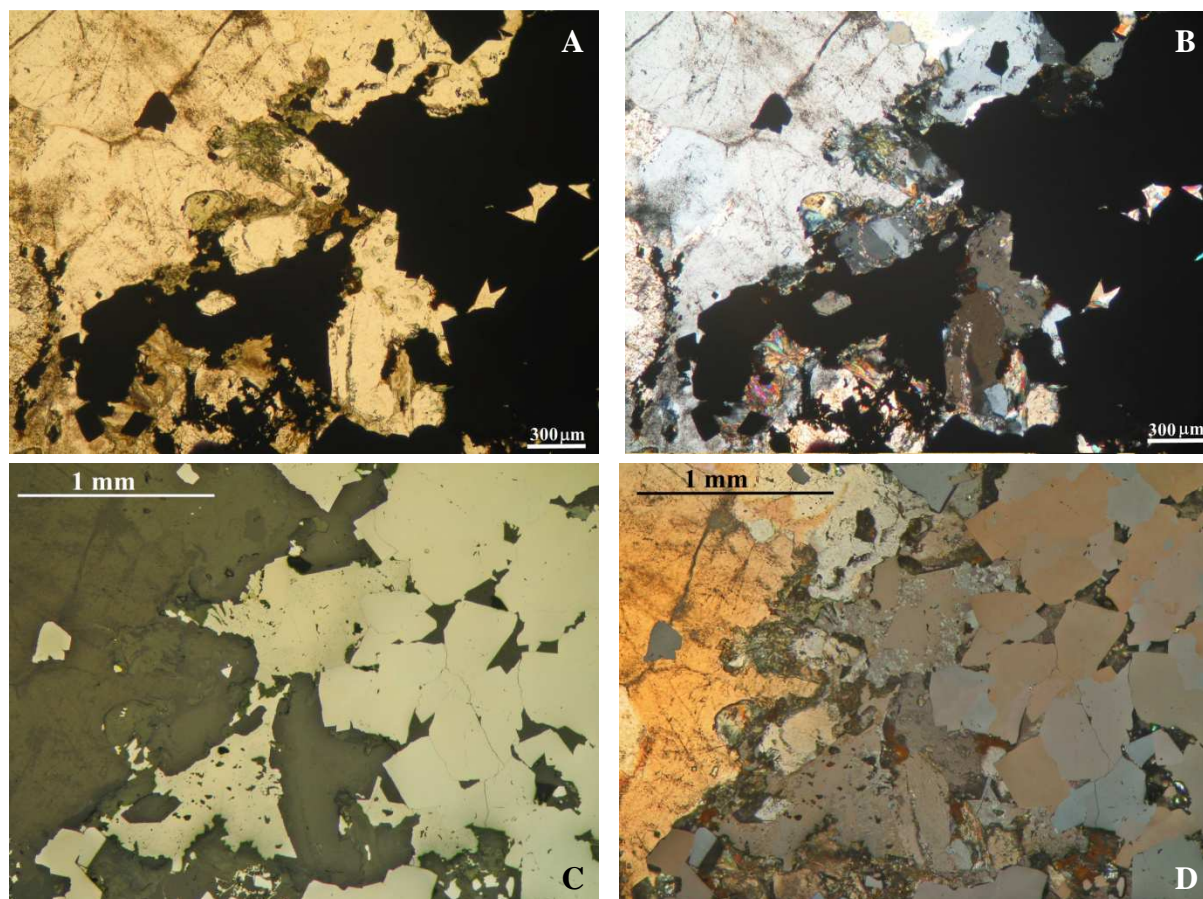


Figura 4.11. A. Imagen con microscopio óptico de transmisión, con luz plana, de la muestra 12W204 en la que se observa una vena de cuarzo y opacos, afectada por una segunda etapa de relleno con carbonato y clorita. B. Imagen igual que la A pero con luz polarizada y analizada. C. Imagen de microscopio óptico de reflexión con luz polarizada plana en el que se observan cristales subhedrales de arsenopirita así como pseudomorfos de pirrotina reemplazados por pirita y marcasita D. La misma imagen que C pero con luz polarizada y analizada.

En ocasiones asociada a la arsenopirita aparecen cristales de pirita la cual no presenta fracturación y en ocasiones tiene pequeñas inclusiones de oro de tamaño inferior a $100\ \mu\text{m}$. En estas muestras se ha observado pseudomorfos de pirrotina reemplazados por pirita y marcasita (Figura 4.11).

Una vez estudiadas todas las muestras se procede a seleccionar las muestras representativas de cada tipo de encajante para su posterior estudio en el microscopio electrónico y en la microsonda.

Para seleccionar los cristales de arsenopirita en las cuales se van a realizar los diferentes análisis los criterios seguidos fue la presencia de zonas con discontinuidad óptica visibles con nicols cruzados, es decir, un posible zonado de arsenopirita observable con el microscopio

óptico. En aquellas muestras en las que además de arsenopirita hay pirita, además de los criterios mencionados anteriormente se selecciona la arsenopirita cuyos cristales están en contacto con los cristales de pirita; estos en ocasiones tienen inclusiones de oro y/o sulfosales. También se han seleccionado cristales de arsenopirita idiomórficos de diferentes tamaños.

4.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Para este trabajo, antes de llevar las muestras al SEM hubo que seleccionar las arsenopiritas que se iban a estudiar en detalle, en base a los criterios mencionados en el apartado anterior. Se analizaron tan solo 3 muestras 12W194 y una muestra 12W79 mediante esta técnica. A continuación se fotografiaron para utilizar las fotografías como guía y así ser más fácil su localización. La rutina de trabajo en el microscopio electrónico consiste en localizar la zona de estudio, obtener una buena imagen de retrodispersados jugando con los valores de ampliación, enfoque, intensidad del haz y contraste. Si se desea se puede guardar la imagen obtenida (Figura 4.12). A continuación se realizan microanálisis con el espectrómetro EDS en las diferentes zonas observadas en el cristal de arsenopirita. De forma automática, el programa hace una identificación de los picos registrados, que suele ser válida al menos para los picos más intensos. En ocasiones el espectro de los elementos detectados por el programa no se ajusta convenientemente a la señal recibida. Esto ocurre cuando hay otros elementos químicos en contenidos menores. En estos casos es conveniente revisar los resultados por si el aparato no los detecta de forma automática. Para ello es de gran ayuda conocer de antemano qué posibles elementos pueden entrar en la fórmula química del mineral.

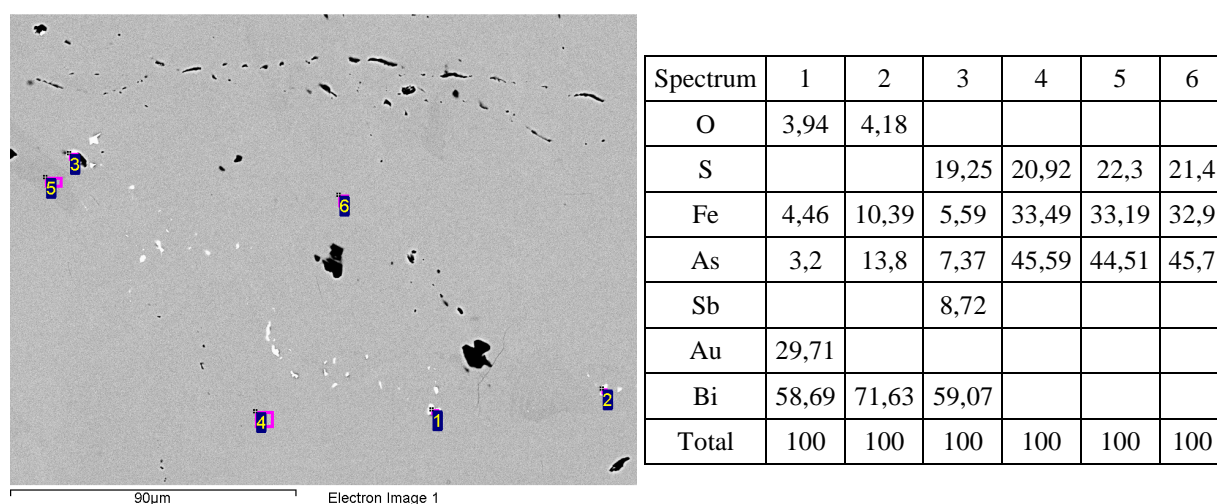


Figura 4.12. Imagen obtenida al microscopio electrónico mediante electrones retrodispersados de la muestra 12W194 en la que se observan abundantes huecos de pequeño tamaño e inclusiones de minerales densos que al microscopio electrónico dan una señal muy intensa. Se adjunta una Tabla con los resultados de los análisis.

El estudio mediante microscopio electrónico de barrido permitió la obtención de análisis cualitativo y semicuantitativo de los minerales opacos. Estos análisis no dejan de ser aproximaciones que, aunque buenas, deben de ser confirmadas y afinadas a posteriori mediante análisis con la microsonda electrónica. Así mismo, permitió la obtención de imágenes con electrones retrodispersados que marcan la variación en proporción de determinados elementos para los minerales estudiados.

Estos estudios pusieron de manifiesto que las heterogeneidades observadas al microscopio en la mayoría de los casos no se correspondían en igual medida con las variaciones en la composición en los cristales de arsenopirita, pues las imágenes de retrodispersados no las mostraban. Así mismo se han identificado diferentes inclusiones en las arsenopiritas:

- Oro: con frecuencia se observan inclusiones de oro en las arsenopiritas. Se pueden reconocer en las imágenes de retrodispersados por su brillo. Las inclusiones de oro analizadas muestran oro con muy bajo contenido en plata, siendo el contenido en oro entorno al 95-98%.
- Bismuto nativo: da una respuesta elevado a los retrodispersados. Se presentan como inclusiones de pequeño tamaño (aproximadamente de 3 μm) en arsenopiritas.
- Sulfosales de Bi y Pb.
- Asociación de calcopirita, bismutinita, pirrotina y esfalerita.
- Posible presencia de Thorita

4.2.1. Muestras 12W194

Como se mencionó en el apartado 4.1.1 algunos cristales de arsenopirita mostraban al cruzar nicoles una discontinuidad óptica, sin embargo, las imágenes de electrones retrodispersados obtenidas con el microscopio electrónico (Figura 4.2) no mostraron variaciones significativas en la composición de la arsenopirita, tan sólo parches irregulares en los que disminuía algo el contenido en As.

En las arsenopiritas cortadas por fracturas rellenas de clorita (Figura 4.4), lo que si pusieron de manifiesto estas imágenes fue la presencia de abundantes huecos de pequeño tamaño, desde unas pocas micras hasta < 1 micra, que aparecen concentrados y alineados en estas zonas ópticamente diferentes. Estas microcavidades están frecuentemente ocupadas por minerales densos que al microscopio electrónico dan señales muy intensas. Se han considerado zonas de alteración y disolución parcial de la arsenopirita por los fluidos hidrotermales que circularon por estas venas más tardías.

Las arsenopiritas, que al cruzar nicoles, presentaban un borde en discontinuidad óptica con el resto del cristal se han podido ver claramente diferenciadas estas zonas en las imágenes de electrones retrodispersados (zonas oscuras) porque los contenidos en As eran menores (Figura

4.3 y Figura 4.13). Así mismo estas zonas oscuras presentan inclusiones de muy pequeño tamaño como en el caso anterior.

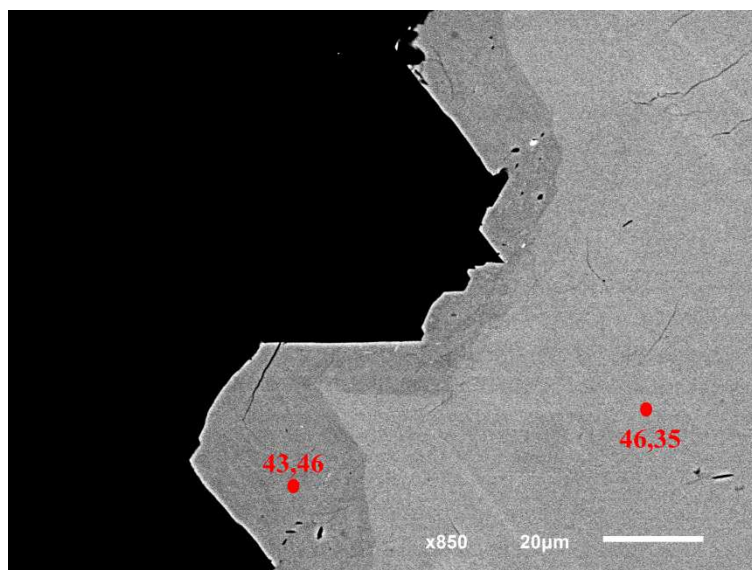


Figura 4.13. Imagen de electrones retrodispersados donde se puede observar un borde más oscuro en el cristal. Los contenidos en As medidos con el microscopio electrónico, representados en la imagen, ponen de manifiesto que la concentración de As es menor en los bordes.

4.2.2. Muestra 12W79

En el caso de las muestras 12W79, las imágenes de electrones retrodispersados no mostraron diferencias de composición entre las zonas diferenciadas previamente con el microscopio óptico. Así mismo, los análisis tomados con el microscopio electrónico no mostraron variaciones significativas en los contenidos en As.

Sin embargo, las imágenes de electrones retrodispersados mostraban zonas homogéneas dentro de los cristales de arsenopirita con escasas inclusiones (desde unas pocas micras a <1 micra), claramente diferenciadas de zonas con abundantes huecos (picoteadas) en las que muchos de estos huecos estaban ocupados por minerales, en general, más densos que el cristal huésped (oro y bismuto nativo, sulfosales de Pb-Bi-Ag, etc..., Figura 4.7).

4.3. Microsonda electrónica

Se llevaron a cabo varias sesiones analíticas. En las dos primeras sesiones se analizaron cristales de arsenopirita en base a las observaciones del microscopio óptico y las imágenes de electrones retrodispersados en una serie de muestras seleccionadas. Se realizó una última sesión de análisis, de los cuales hablamos más tarde, en las muestras analizadas mediante la LA-ICP-MS con el fin de confirmar los resultados obtenidos mediante esta técnica.

Los análisis de microsonda electrónica confirmaron las variaciones en los contenidos en As observadas con el SEM. Sin embargo, dadas las condiciones especiales de medida establecidas en el aparato fue posible reducir considerablemente los límites de detección de elementos químicos que podrían estar presentes como elementos traza. De esta manera fue posible detectar la presencia de Sb, Te, Ni y Co en las arsenopiritas. En escasos análisis se detectó Au como se verá posteriormente.

En lo relativo a elementos mayoritarios, existe una correlación negativa entre As y S como se puede observar en la Figura 4.14 debido a que estos elementos se sustituyen entre sí en la estructura mineral. Tanto los valores de As como los del S abarcan un amplio rango, estando los del As entre el 31,3 y 35 % at. y los del S entre el 31,9 y 36,1 % at. En el caso del Fe no se observa ninguna correlación y además los valores tienen un menor rango variando entre el 33 y el 34 % at. Como se puede ver en la Figura 4.15.

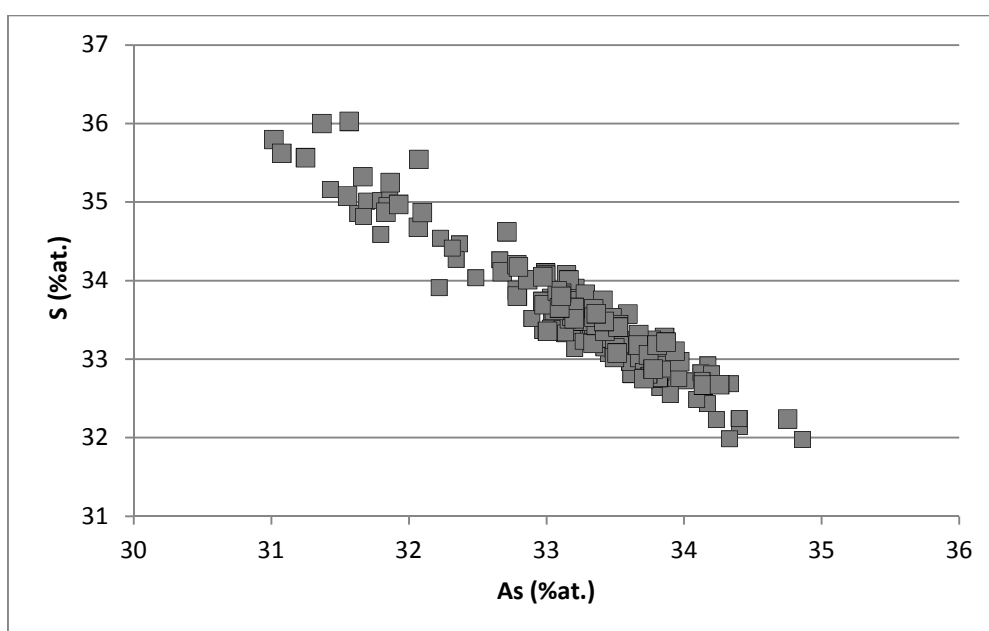


Figura 4.14. Diagrama de correlación entre los contenidos en As y en S (en % atómico) medidos con microsonda electrónica en diferentes cristales de arsenopirita de las muestras estudiadas.

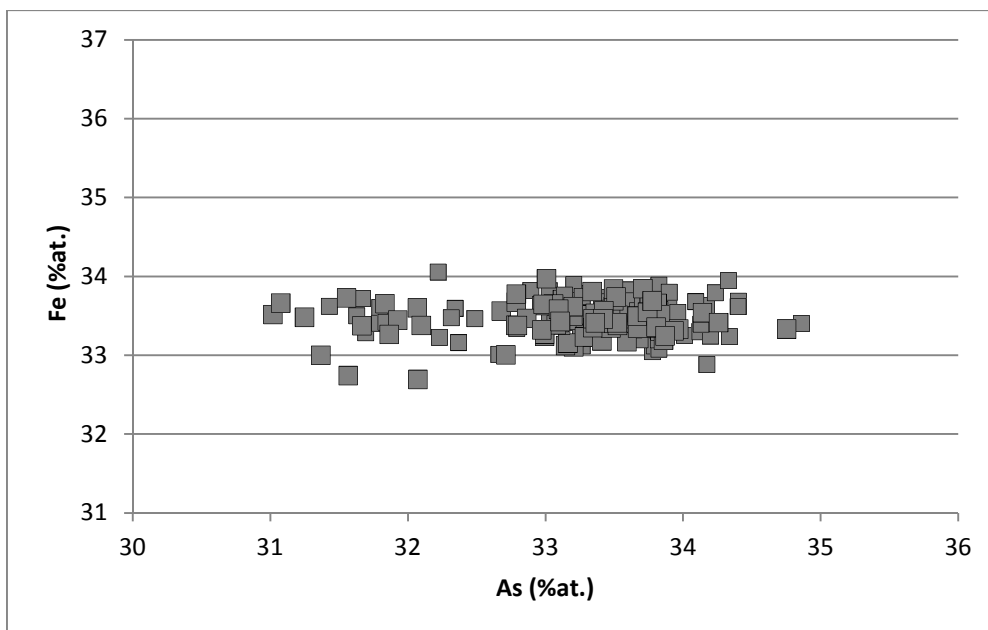


Figura 4.15. Diagrama de correlación entre los contenidos en As y en S (en % atómico) medidos con microsonda electrónica en diferentes cristales de arsenopirita de las muestras estudiadas.

El Sb fue detectado en muchos de los análisis con valores comprendidos entre el límite de detección del Sb, de 0,003, y 0,018 % at. En el diagrama de la Figura 4.16 se aprecia que los cristales de arsenopirita con mayores contenidos en As también se corresponden con un mayor contenido en Sb.

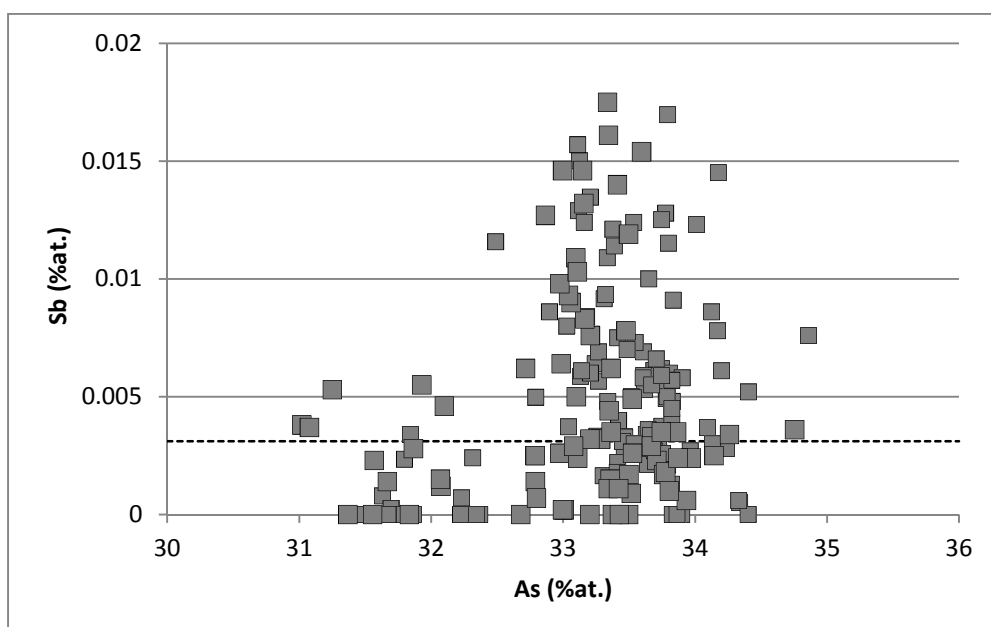


Figura 4.16. Diagrama de correlación entre los contenidos en As y en Sb (en % atómico) medidos con microsonda electrónica en diferentes cristales de arsenopirita de las muestras estudiadas. La línea de puntos representa el límite de detección del aparato, siendo de 0,003 % at. para el Sb.

En el caso de Te no se aprecia claramente aunque si se puede intuir que la arsenopirita con menor contenidos en As presentan un mayor contenido en Te (Figura 4.17).

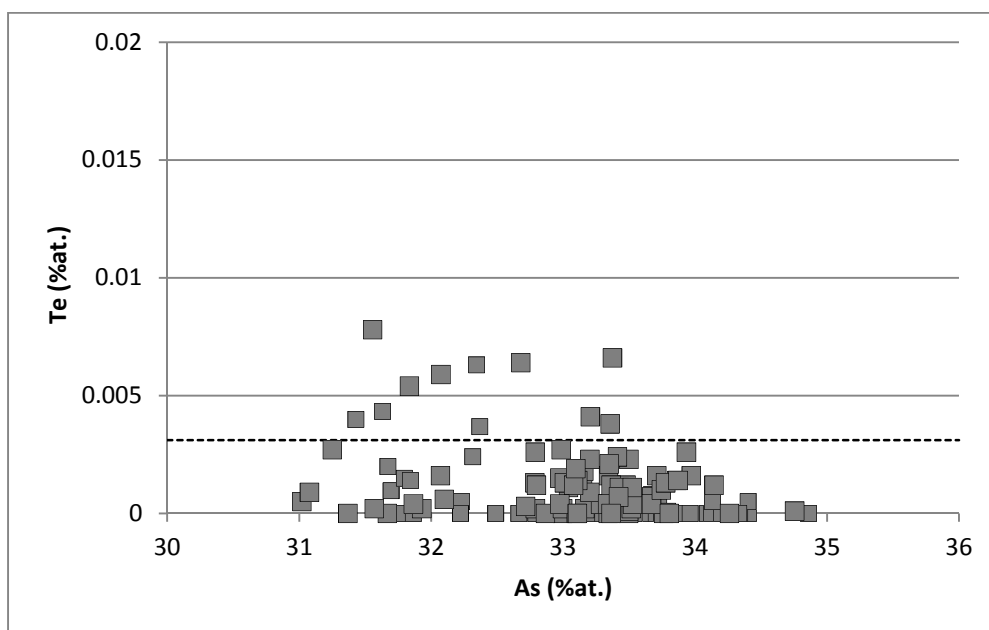


Figura 4.17. Diagrama de correlación entre los contenidos en As y en Te (en % atómico) medidos con microsonda electrónica en diferentes cristales de arsenopirita de las muestras estudiadas. La línea de puntos representa el límite de detección del aparato para el Te siendo de 0,003 % at.

A continuación se describen los resultados obtenidos mediante la microsonda electrónica para las diferentes muestras analizadas.

Como se puede observar en las Tablas de análisis del Anexo, los análisis en los que se ha incluido Ag y Cu, todos los análisis dieron contenidos de Cu y Ag por encima del límite de detección de manera sistemática. Se han considerado estos valores como anómalos originados por algún tipo de interferencia que aún no se ha podido determinar.

4.3.1. Muestras 12W194

Los análisis de arsenopirita mostraron un rango de valores de As muy amplio entre 31,3 y 34,8 % at. Estos valores representados frente el S (Figura 4.18) muestran una distribución en dos grupos:

1. Comprendido entre 33,2 y 34,8 % at. de As que se corresponde con los análisis de la arsenopirita de primera generación
2. Entre 31,3 y 32,8 % at. de As que se corresponde con los análisis de la arsenopirita de segunda generación.

Esta variación es la que permitió que se diferenciaron claramente estas zonas en el SEM.

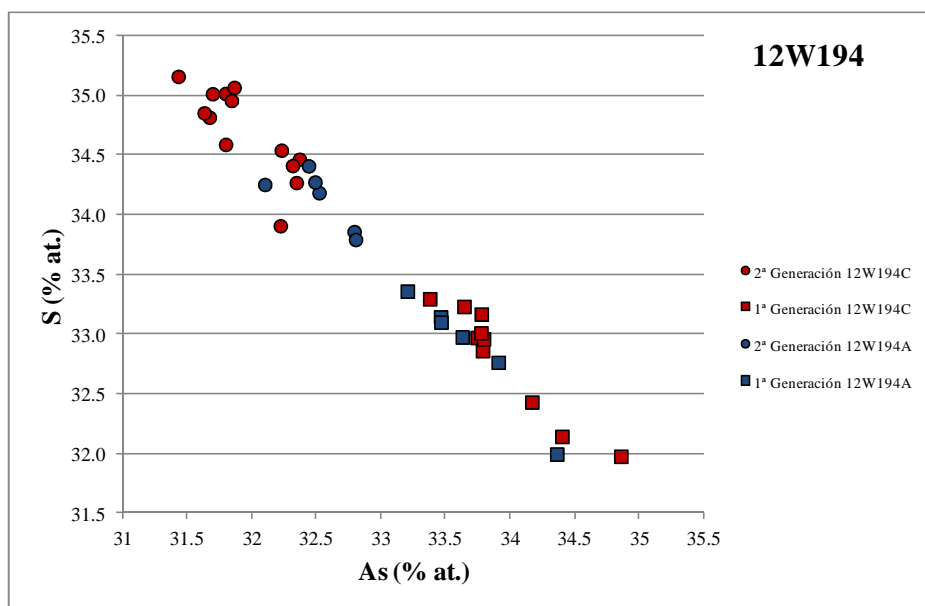


Figura 4.18. Diagrama de correlación entre los contenidos en As y en S (en % atómico) medidos con microsonda electrónica en diferentes cristales de arsenopirita de las muestras 12W194.

Además se han detectado varios elementos traza Sb, Te, Ni. Los valores de Sb están comprendidos entre 0,003 % at., ya que es el límite de detección del aparato aunque hay valores por debajo de este, y 0,013 % at. El Te fue detectado en pocos análisis y además, en aquellos en los cuales se detectó, muchos de ellos están por debajo del límite de detección (0,003 % at.). Los contenidos en Te varían desde 0,003 a 0,006 % at. El Ni al igual que el Te fue detectado en pocos análisis y los contenidos en Ni varían desde 0,005 % at. a 0,160 % at.

Como se puede observar en la Figura 4.19 la arsenopirita de primera generación tienen un mayor contenido en Sb variando desde los 0,003 a 0,013 % at. mientras que en la de segunda generación el contenido en Sb es menor estando comprendido entre los 0,003 y 0,005 % at. detectándose en pocos análisis. Sin embargo, el Te tan sólo fue detectado en la arsenopirita de segunda generación (Figura 4.20).

Los contenidos en Ni en la arsenopirita de primera generación varían entre 0,005 a 0,043 % at. y en la de segunda generación varia desde 0,005 a 0,014 % at. aunque en estas hay una excepción ya que en uno de los análisis se obtuvieron contenidos en Ni de 0,159 % at. (Figura 4.21).

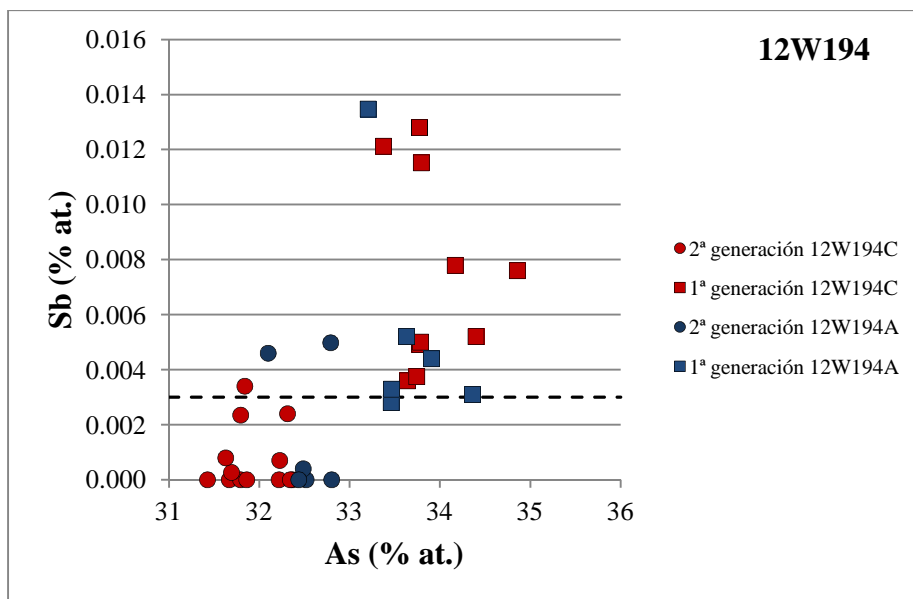


Figura 4.19. Diagrama de correlación entre los contenidos en As y en Sb (en % atómico) medidos con microsonda electrónica en diferentes cristales de arsenopirita de las muestras 12W194. La línea de puntos representa el límite de detección del aparato (0,003% at.).

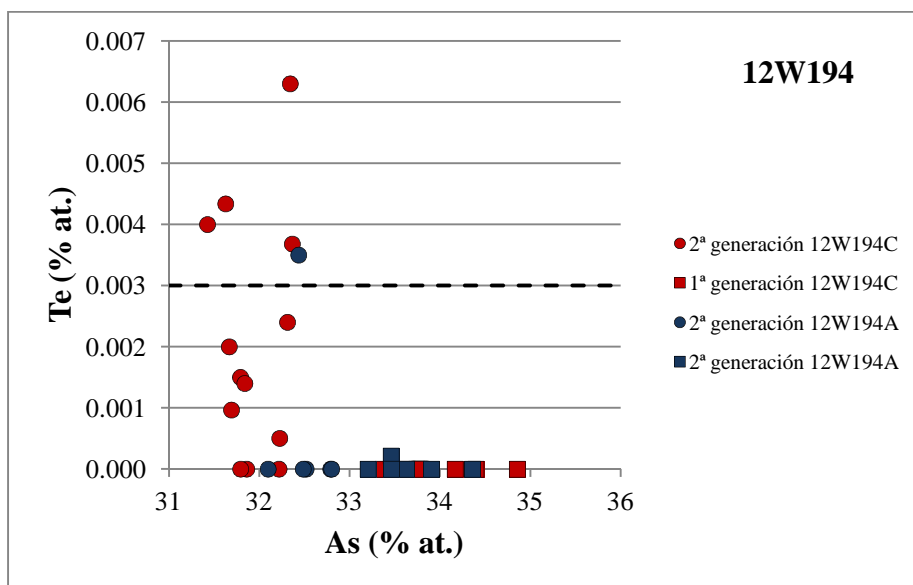


Figura 4.20. Diagrama de correlación entre los contenidos en As y en Te (en % atómico) medidos con microsonda electrónica en diferentes cristales de arsenopirita de las muestras 12W194. La línea de puntos representa el límite de detección del aparato (0,003 % at.).

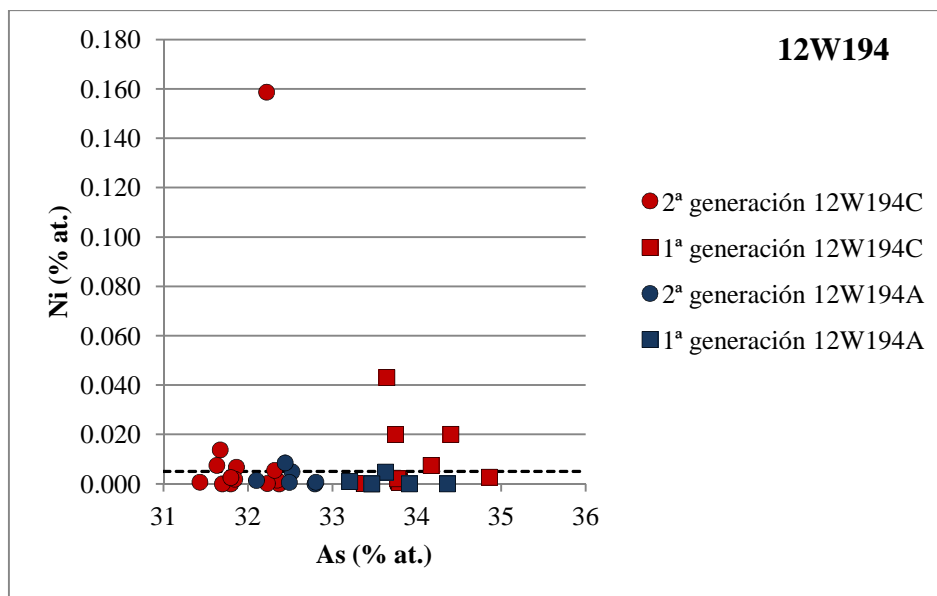


Figura 4.21. Diagrama de correlación entre los contenidos en As y en Ni (en % atómico) medidos con microsonda electrónica en diferentes cristales de arsenopirita de las muestras 12W194. La línea de puntos representa el límite de detección del aparato (0,005 % at.).

La arsenopirita de segunda generación presenta un menor contenido en As y un mayor contenido en S que la arsenopirita de primera generación. Además esta arsenopirita de segunda generación se caracteriza por presentar Te, en ocasiones bajo contenido en Ni y por no presentar o tener bajo contenido en Sb.

Los resultados de los análisis se pueden ver en las Tablas 1 y 2 del Anexo.

4.3.2. Muestras 12W79

Como en las muestras anteriores se observa una correlación negativa de As y S, en este caso los contenidos en As tienen una menor variación por lo que no se vieron zonas claramente diferenciadas en el SEM. Los valores de contenido en As varían entre 32,9 y 34,4 % at. También se ha observado que estas arsenopiritas presentan una menor variación en el contenido en S, variando entre 32 y 33,5 % at. (Figura 4.22)

En lo relativo a los demás elementos traza analizados, en general, la arsenopirita con menor contenido As presenta un mayor contenido en Sb. Tan solo en unos escasos análisis se detectó la presencia de Ni y Te, por lo que no se ha podido observar ningún tipo de correlación.

Si comparamos las zonas homogéneas (Figura 4.7) de los cristales de arsenopirita, es decir, las zonas que no están fracturadas ni presentan un picoteado, con las heterogéneas no se aprecia una diferencia clara en la composición (Figura 4.22). Aunque se puede decir que hay una tendencia de las zonas heterogéneas a presentar un menor contenido en As que las zonas homogéneas.

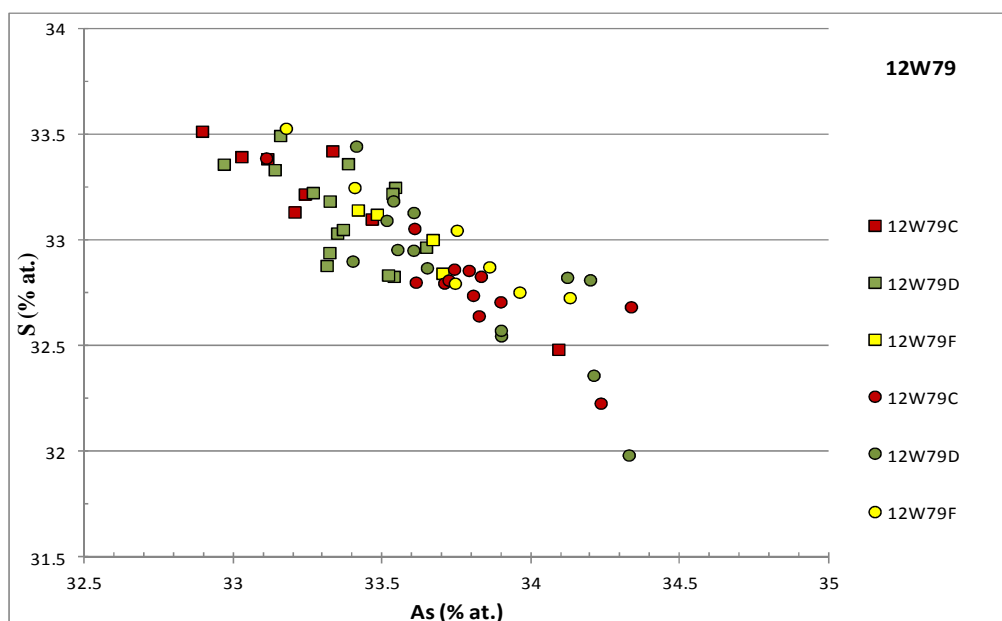


Figura. 4.22. Diagrama de correlación entre los contenidos en As y en S (en % atómico) medidos con microsonda electrónica en diferentes cristales de arsenopirita de las muestras 12W79, diferenciándose las zonas homogéneas representadas mediante círculos de las zonas picoteadas o heterogéneas representadas mediante cuadrados.

En lo que respecta al contenido en Sb, las zonas homogéneas están en general menos enriquecidas en Sb que las zonas heterogéneas (Figura 4.23). En las zonas homogéneas algunos de los análisis el contenido en Sb está por debajo del límite de detección (0,003 % at.). Los valores de Sb en las zonas homogéneas tienen valores desde el límite de detección hasta los 0,009 % at.; mientras que los de las zonas heterogéneas varían desde el límite de detección hasta 0,019 % at.

Los resultados de los análisis se pueden ver en las Tablas 3, 4, 5 y 6 del Anexo.

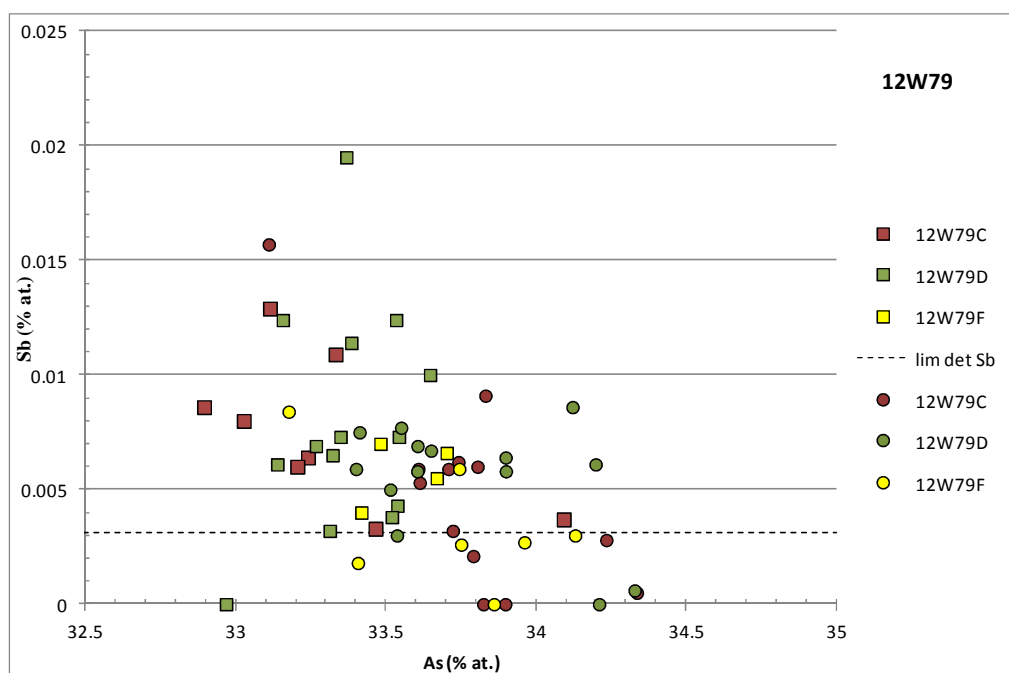


Figura. 4.23. Diagrama de correlación entre los contenidos en As y en S (en % atómico) medidos con microsonda electrónica en diferentes cristales de arsenopirita de las muestras 12W79 diferenciándose las zonas homogéneas representadas mediante círculos de las zonas picoteadas o heterogéneas representadas mediante cuadrados. La línea de puntos representa el límite de detección del aparato.

4.3.3. Muestras 12W204

En los cristales de arsenopiritas de la muestra 12W204 se han analizado las zonas de borde de cristal donde se observó una heterogeneidad óptica discontinua con el resto del cristal así como las zonas internas de cristal (núcleos). Los análisis de microsonda dieron contenido en un rango de valores de As muy amplio entre 31,7 y 34,5 % at. y contenidos en S que van desde 32 hasta 34,6 % at. Se observa una correlación negativa de As y S aunque en lo referente a bordes y núcleos de cristal no se observa claramente una distinción en los contenidos de As y S. En el diagrama (Figura 4.24) se observa que en uno de los análisis del núcleo de cristal da contenidos en As muy bajos de 31,7 % at. hay que señalar que este análisis se localiza entre dos fracturas presentes en el cristal. Así mismo hay un grupo de muestras que presentan un contenido en As entorno al 32,5 % at., estos análisis se localizan en una arsenopirita en contacto con pirita, la arsenopirita presenta fracturas las cuales están rellenas de calcopirita y pirita.

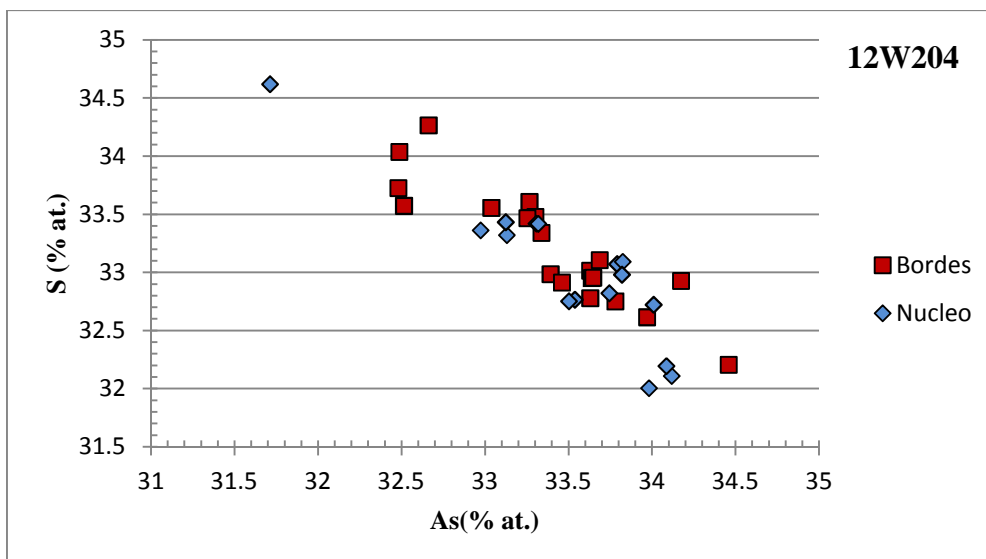


Figura. 4.24. Diagrama de correlación entre los contenidos en As y en S (en % atómico) medidos con microsonda electrónica en diferentes cristales de arsenopirita de las muestras 12W204, diferenciándose las zonas de borde de las de núcleo.

En lo relativo a elementos traza tan sólo se ha detectado Sb (límite de detección 0,003 % at.) y en alguna muestra Ni (límite de detección 0,005 % at.). Los valores Sb medidos alcanzan el 0,059 % at. aunque no se observa una relación clara entre los contenidos de Sb y As (Figura 4.25).

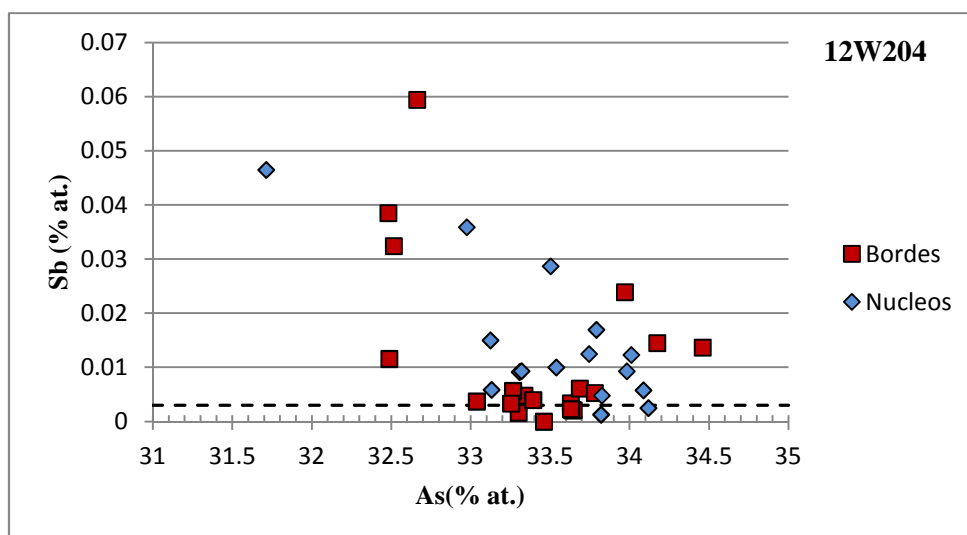


Figura. 4.25. Diagrama de correlación entre los contenidos en As y en Sb (en % atómico) medidos con microsonda electrónica en diferentes cristales de arsenopirita de las muestras 12W204, diferenciándose las zonas de borde de las de núcleo. La línea de puntos representa el límite de detección del aparato.

Así mismo se analizaron cristales de forma idiomórfica de pequeño tamaño tanto en la muestra 12W204 como en la muestra 12W79; ambas muestras están representadas conjuntamente en los siguientes diagramas. En cuanto a los cristales idiomórficos, se analiza

el núcleo y los bordes de los cristales pudiendo observarse una correlación negativa de As y S sin una clara distinción en lo relativo a los contenidos de As y S entre las zonas de borde de los núcleos (Figura 4.26). Los valores de As están comprendidos entre los 33,1 y 34,4 % at. y los de S entre 32,3 y 33,6 % at. En cuanto a elementos traza tan solo se ha detectado Sb.

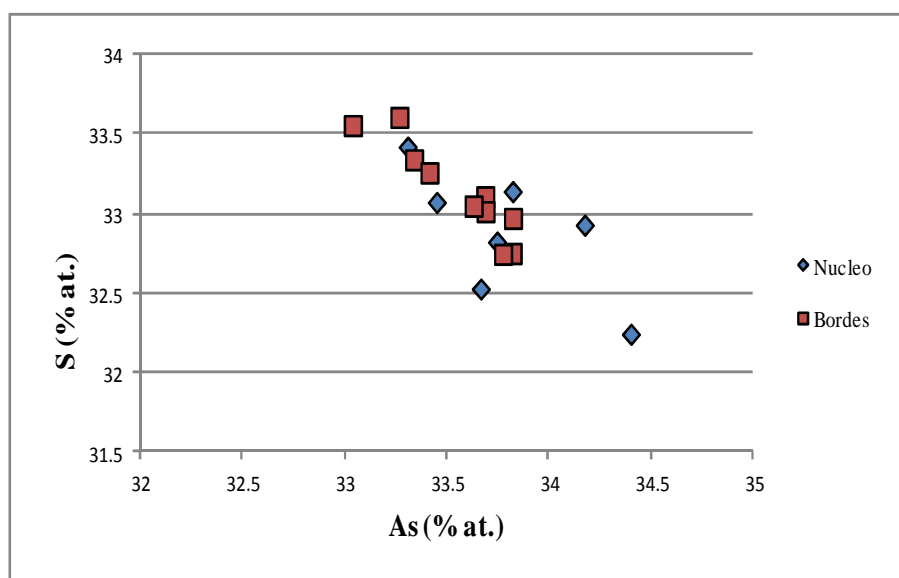


Figura.4.26. Diagrama de correlación entre los contenidos en As y en S (en % atómico) medidos con microsonda electrónica en diferentes cristales idiomórficos de arsenopirita de las muestras diferenciando los análisis realizados en la zona de núcleo de los de borde de cristal.

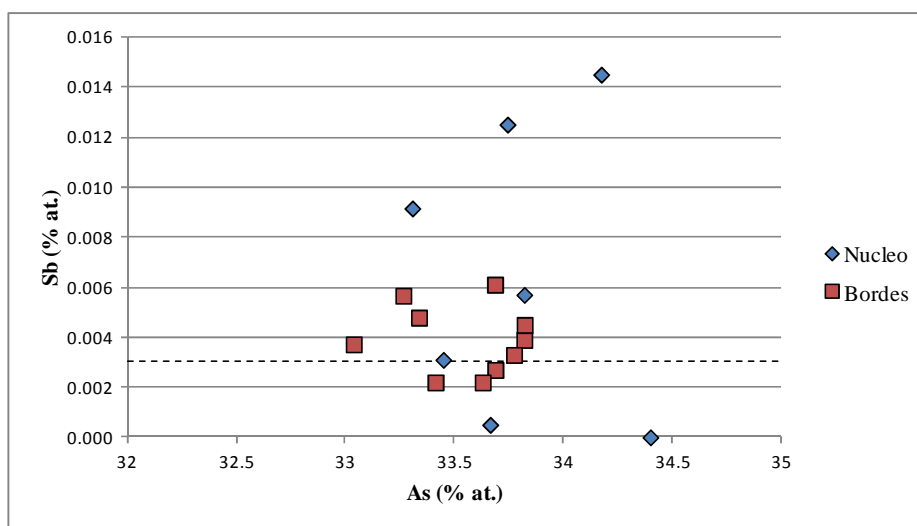


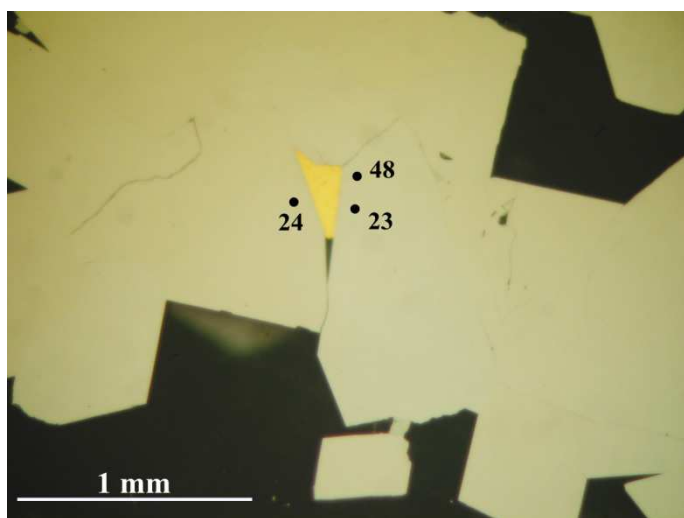
Figura.4.27. Diagrama de correlación entre los contenidos en As y en Sb (en % atómico) medidos con microsonda electrónica en diferentes cristales idiomórficos de arsenopirita de las muestras diferenciando los análisis realizados en la zona de núcleo de los de borde de cristal. La línea de puntos representa el límite de detección del aparato.

Se observa un mayor contenido en Sb en los núcleos de los cristales (Figura 4.27) presentando valores máximos de 0,015 % atómico mientras que los valores máximos de los bordes es de 0,006 % atómico.

Los demás elementos analizados no fueron detectados por la microsonda electrónica o dan valores por debajo del límite de detección del aparato.

Los resultados de los análisis se pueden ver en las Tablas 7, 8, 9 y 10 del Anexo.

Como podemos ver reflejado en los análisis de la tabla de la Figura 4.28 una de las muestras analizadas presenta un alto contenido en Au. Es importante resaltar que los análisis han sido realizados en cristales de arsenopirita en contacto con un grano de oro (Figura 4.28). Es posible que estos contenidos de Au en arsenopirita se deban a procesos de difusión en estado sólido entre ambos minerales, aunque esto queda fuera de los objetivos de esta tesis de máster.



% peso	23 / 3	24 / 3	48 / 2
S	19,295	19,236	19,444
Fe	34,046	34,376	34,330
As	45,886	46,367	46,612
Sb	0,005	0,007	0,010
Te	0,000	0,000	0,000
Au	0,254	0,404	0,141
Ni	0,000	0,001	0,000
Se	0,000	0,000	0,000
Ag	0,013	0,011	0,012
Cu	0,017	0,017	-
Total	99,515	100,419	100,549

% atómico	23 / 3	24 / 3	48 / 2
S	33,048	32,745	32,971
Fe	33,475	33,592	33,418
As	33,630	33,774	33,822
Sb	0,002	0,003	0,005
Te	0,000	0,000	0,000
Au	0,071	0,112	0,039
Ni	0,000	0,001	0,000
Se	0,000	0,000	0,000
Ag	0,006	0,006	0,006
Cu	0,015	0,014	-
Total	100,247	100,247	100,261

Figura 4.28. Imagen de microscopio óptico donde se observa un grano de oro en contacto con cristales de arsenopirita. En la tabla adjunta se muestran los resultados de los análisis en porcentaje en peso y porcentaje atómico para los diferentes elementos mayoritarios y traza. En la tabla se muestran contenidos en Au que superan el 0,4 % en peso del elemento, siendo el límite de detección de 184 ppm.

4.3.4. Muestras de LA-ICP-MS

Al ver que los resultados de la LA-ICP-MS, como se verá posteriormente, daban contenidos en Co y en Ni por encima de los límites de detección de la microsonda electrónica (79 ppm y 52 ppm, respectivamente) se decidió analizar estas mismas muestras con la microsonda electrónica para comprobar estos contenidos. Los elementos químicos que se incluyeron para esta nueva sesión de análisis fueron Ni, Co, Cu, Pb, Sb, Te y Au, además de S, Fe y As; cuyos límites de detección están reflejados en la Tabla 3.2.

En lo relativo a elementos mayoritarios, existe una correlación negativa entre As y S como se puede observar en la Figura 4.29. Tanto los valores de As como los del S tienen un amplio rango, diferenciándose claramente dos poblaciones. Una primera con valores de As entre el 31 y 32,1 % at. y de S entre el 34,6 y 36 % at. y una segunda población con valores de As comprendidos entre 32,6 y 34,7 % at. y de S entre 32,2 y 34,6 % at.

En el caso del Fe no se observa ninguna correlación y además los valores presentan un menor rango variando entre el 32,6 y el 34 % at. (Figura 4.30)

El Sb fue detectado en muchos de los análisis con valores máximos de 0,017 % at. Siendo su límite de detección de 0,003 % at. (Figura 4.31) También se detectaron Te (Figura 4.32), Co y Ni (Figura 4.33) en algunos de los análisis, mientras que los contenidos en Au estuvieron siempre por debajo de los límites de detección. Como puede observarse en las Tablas 11, 12, 13 y 14 del Anexo, todos los análisis dieron contenidos en Cu por encima del límite de detección de manera sistemática. Estos contenidos tan similares independientemente de la zona analizada, no se corresponden con los valores medidos mediante LA-ICP-MS. Se han considerado estos valores como anómalos originados por algún tipo de interferencia que aún no se ha podido determinar.

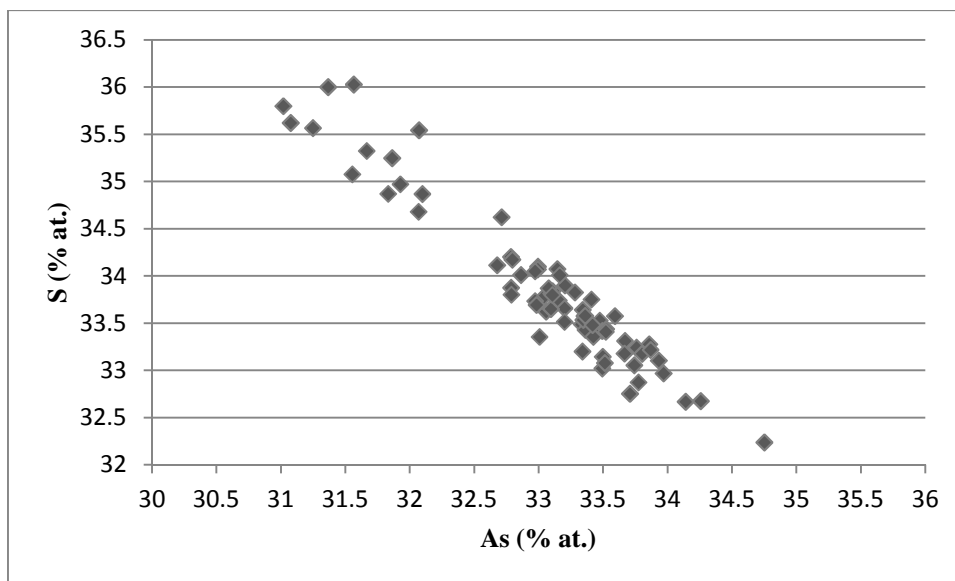


Figura.4.29. Diagrama de correlación entre los contenidos en As y en S (en % at.) medidos con microsonda electrónica en diferentes cristales de arsenopirita de las muestras estudiadas.

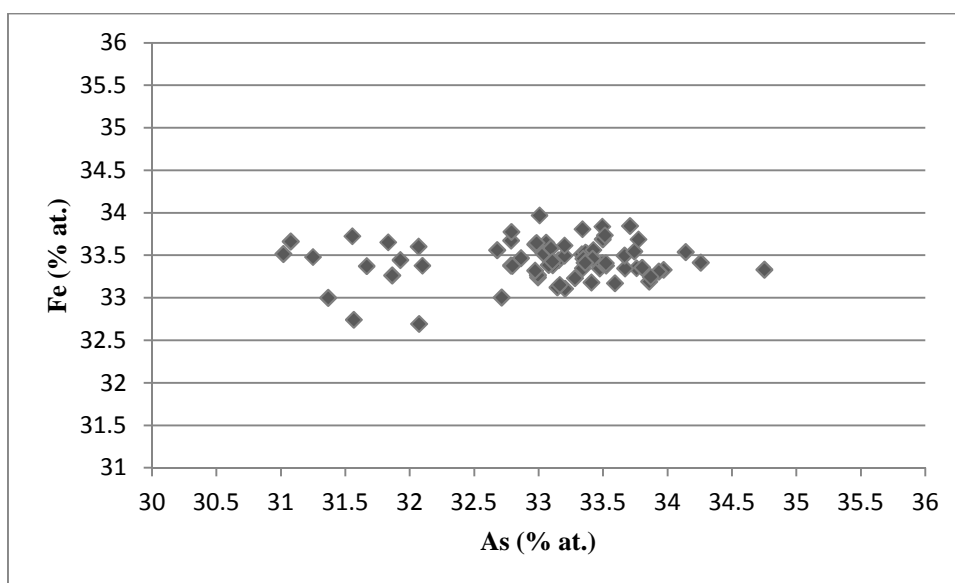


Figura.4.30. Diagrama de correlación entre los contenidos en As y en Fe (en % at.) medidos con microsonda electrónica en diferentes cristales de arsenopirita de las muestras estudiadas.

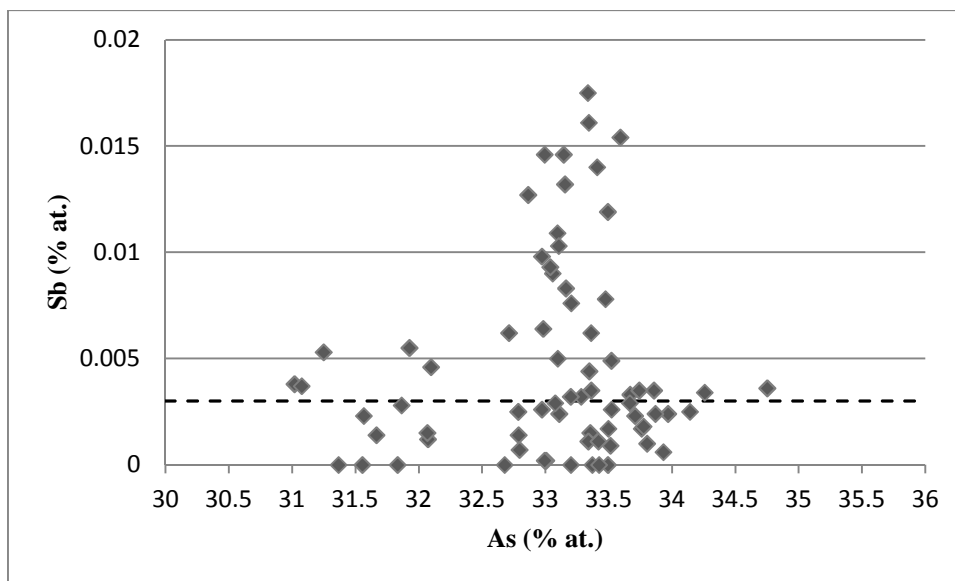


Figura.4.31. Diagrama de correlación entre los contenidos en As y en Sb (en % at.) medidos con microsonda electrónica en diferentes cristales de arsenopirita de las muestras estudiadas. La línea de puntos representa el límite de detección del aparato.

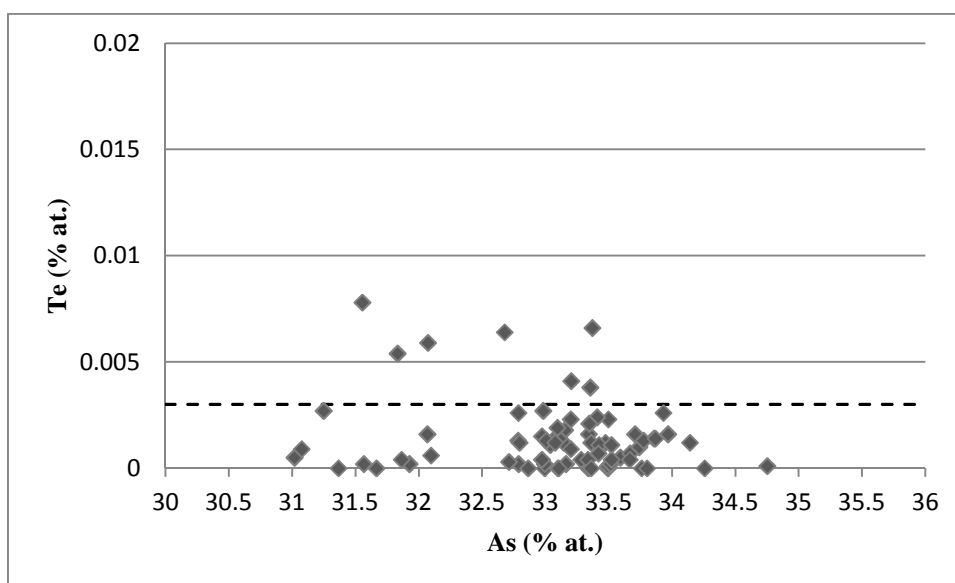


Figura.4.32. Diagrama de correlación entre los contenidos en As y en Te (en % at.) medidos con microsonda electrónica en diferentes cristales de arsenopirita de las muestras estudiadas. La línea de puntos representa el límite de detección del aparato.

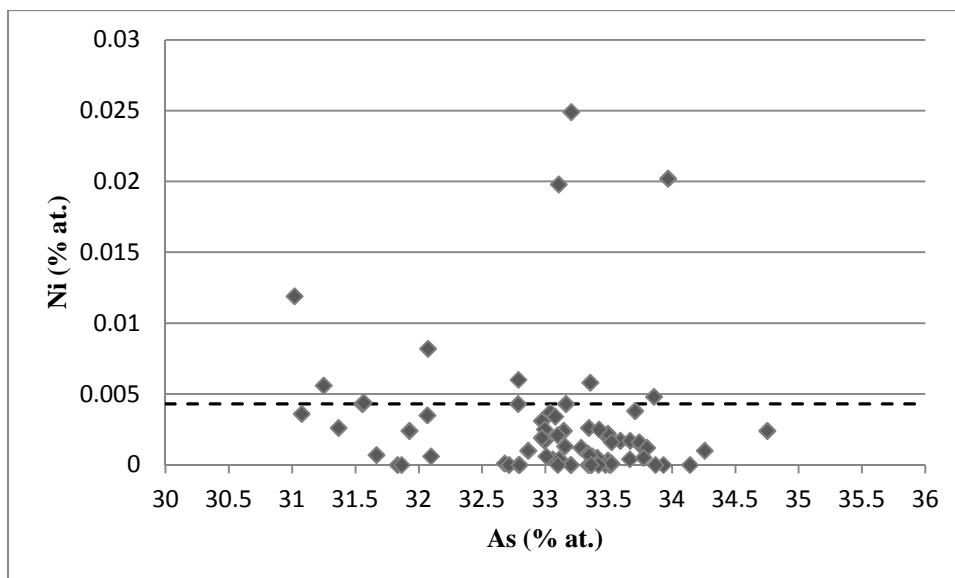


Figura.4.33. Diagrama de correlación entre los contenidos en As y en Ni (en % at.) medidos con microsonda electrónica en diferentes cristales de arsenopirita de las muestras estudiadas. La línea de puntos representa el límite de detección del aparato.

Los elementos traza que se detectaron en esta muestra 12W194 son el Te, el Co y el Ni como se puede ver en las Tablas 11, 12 y 13. Las arsenopiritas muestran un borde más oscuro, en imágenes de electrones retrodispersados, ricos en Te y Co. El contenido en Te, cuyo límite de detección es de 0.003 % at., llega a alcanzar el 0,008 % at., mientras que el límite de detección del Co es de 0,007 % at., llegando a alcanzar el 0,032 % at. Los bordes presenta una mayor concentración en Ni que el núcleo del cristal. Los contenidos en Ni alcanzan valores de 0,025 % at., siendo su límite de detección de 0,004 % at.

En la muestra 12W79, en lo referente a elementos traza tan sólo se detectó Sb.

4.4. LA-ICP-MS

Finalmente se seleccionaron para la sesión de LA-ICP-MS dos muestras, una de ellas la 12W194 que contiene las dos generaciones de arsenopiritas, y otra la muestra 12W79. Estas láminas pulidas sin cubreobjetos se realizaron a partir de los tacos sobrantes de las láminas 12W194A y 12W79C, con un espesor de 500 micras y más estrechas que las láminas delgadas debido a las dimensiones del portamuestras del equipo.

Antes de la sesión de LA-ICP-MS se lleva a cabo el mismo protocolo con estas láminas que el que se llevó a cabo con las láminas delgadas 12W194, 12W79 y 12W204. Es decir, primero se estudiaron mediante microscopía óptica para buscar zonas dentro de los cristales de arsenopirita con diferente comportamiento al cruzar los nicols. Después se estudiaron con el microscopio electrónico de barrido y se tomaron imágenes con electrones retrodispersados.

Fue en esta etapa del trabajo cuando se observaron en la muestra 12W79C unos cristales de arsenopirita con un zonado inverso, es decir, un núcleo pobre en As y un borde rico en As.

Las posibles zonas a analizar mediante LA-ICP-MS fueron seleccionadas en base a las fotografías de electrones retrodispersados teniendo en consideración que estas zonas no contuvieran inclusiones.

Junto a las muestras se colocan los estándares (MASS-1 y NIST-610) en el portamuestras y se procede a realizar el vacío. Antes de analizar las muestras se realizan dos análisis en cada uno de los estándares, a continuación se analizan las diferentes muestras y al finalizar se vuelve a realizar otros dos análisis en cada uno de los estándares. En este caso se decide realizar los análisis en los estándares tan solo al comienzo y al final de los análisis ya que éstos no son muy numerosos. En caso de que se realice un mayor número de análisis es conveniente realizar análisis en los estándares cada cierto número de análisis de muestra.

Las condiciones de análisis del equipo han sido mencionadas con anterioridad en el *Capítulo 3 – Metodología*, apartado 3.4. *LA-ICP-MS*.

Cada vez que se realiza un análisis, en este caso una línea, el equipo genera un archivo .csv con los datos de la medición que ha de ser convertido a un archivo Excel de forma que los datos queden presentados en una tabla como la que se muestra en la Figura 4.34, donde se indica el tiempo, la intensidad de la señal recibida, el tiempo de adquisición 2:10:43 a partir del comienzo de la sesión, lo que es importante para medir el “signal drift” que es la desviación en la señal que recibe el espectrómetro con el tiempo. Desde los 0,37 segundos hasta los 29,893 segundos de adquisición corresponden a la señal de background y desde los 30,253 segundos de medida corresponden a la muestra; el análisis de la muestra finaliza entorno los 90 segundos de medida y se continúa midiendo hasta los 100 segundos aproximadamente en background.

C:\Agilent\ICPMH\1\DATA\20150227_corcoesto.b\linea23.d														
Intensity Vs Time		CPS												
Acquired : 2/27/2015 2:10:43 PM using Batch 20150227_corcoesto.b														
Time [Sec]	Fe57	Co59	Ni60	Cu65	Zn66	Se82	Ag107	Cd111	Sb121	Te125	An197	Pb208	Bi209	
Back ground	0.37	700.01	0	74.07	37.04	2296.45	0	0	37.04	0	0	0	0	0
	0.73	200	0	74.07	37.04	1629.71	0	0	0	0	74.07	0	74.07	
	1.091	600.01	0	37.04	0	1814.91	0	0	0	0	0	0	0	0
	1.45	300	0	0	37.04	148.15	2111.24	0	74.07	0	0	0	37.04	0
Sample	30.974	4059871	1222.27	1555.63	80746.87	4222.75	2222.37	481.49	185.19	214852.6	0	94958.44	6816.33	3696128
	31.334	7954726	444.45	2592.79	8446.54	1444.51	2296.45	740.76	37.04	142995.5	1148.19	283397.9	1963.09	2417629
	31.694	7634441	1037.07	1296.35	6186.31	851.87	2037.16	18306.47	0	265969.3	370.37	127637.7	1518.59	1326217
	32.054	8358159	370.37	1111.15	7668.4	481.49	2555.75	1703.79	111.11	154208.2	1185.23	191854	2333.51	1658612
	32.414	13339689	1444.51	1333.39	3889.33	703.72	2889.14	111.11	74.07	192501.5	962.99	51679.14	1629.72	668978.9

Figura 4.34. Archivo de datos en formato Excel generado a partir de los datos de medición del aparato, donde se indica el tiempo, la intensidad de señal recibida y el tiempo de adquisición.

Una vez tenemos el archivo Excel se realiza la representación gráfica de los datos en un diagrama donde enfrentamos el tiempo en segundos frente a las cuentas por segundo (cps); las cps se representan en escala logarítmica de tal forma que obtenemos un gráfico como el que se muestra en la Figura 4.35. Dado que son 10 elementos los analizados y sus líneas de intensidad se superponen, la representación gráfica es difícil de interpretar y analizar por lo que se han separado en tres gráficos diferentes. En el primero representamos el Fe, Co, Ni y Sb, en un segundo gráfico se representan el Fe, Ag, Te, Au y Bi y finalmente en un tercer gráfico el Fe, Zn, Cu, Cd, y Pb. En todos ellos se representa el Fe dado que es el estándar interno. El Se se decide no representarlo en ningún gráfico ya que en todas las muestras la línea es plana, tanto en el background como en la muestra, lo cual nos indica que no hay Se en las muestras analizadas.

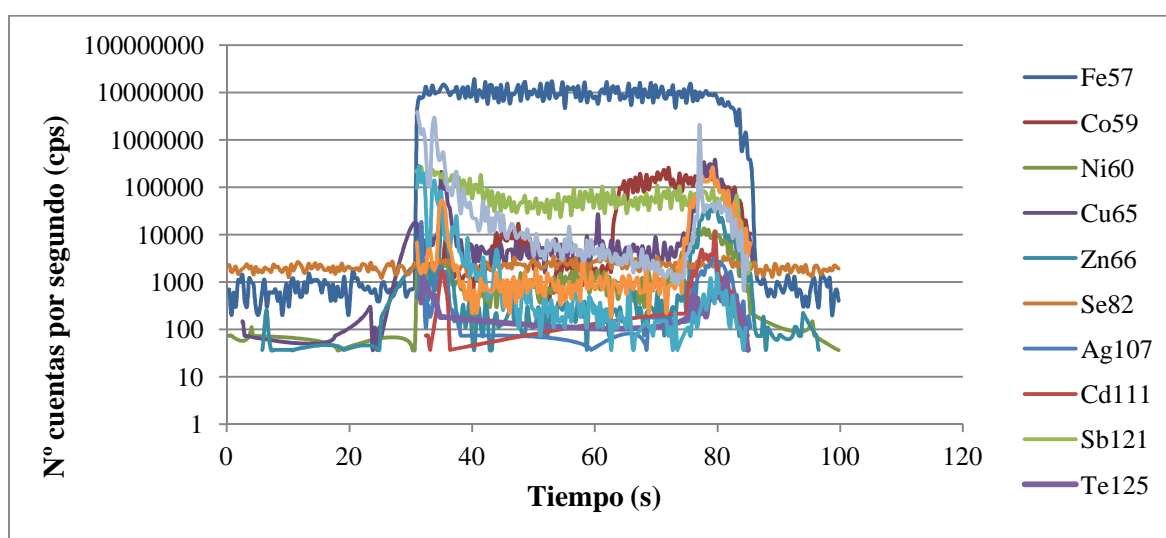


Figura 4.35. Gráfico en el que se representan el número de cuentas por segundo (cps) de cada uno de los elementos analizados frente al tiempo en segundos.

La señal recibida hasta los 30 segundos correspondiente al background es una señal más o menos plana, según cada elemento químico con mayor o menor número de cuentas por segundo y al llegar a los 30 segundos la señal aumenta ya que el aparato comienza a recibir la señal de los elementos químicos del mineral. Como se puede observar en la Figura 4.35, el Fe es el elemento químico con mayor señal dado que es un elemento mayoritario.

En algunos casos como se puede ver en los diagramas de la Figura 4.37.B los espectros del Au y Bi indican claramente que se han analizado inclusiones de otros minerales debido a la presencia de picos que resaltan en altura respecto a la línea del elemento químico. A pesar de estudiar previamente las arsenopiritas en el SEM (Figura 4.36), durante los análisis mediante LA-ICP-MS se han analizado inclusiones (Figura 4.37). Hay que resaltar que ésta es una técnica que no solo analiza en superficie sino en profundidad por lo que es posible que algunas de las inclusiones no se pueden observar mediante SEM dado que se encuentran en el interior del cristal. Por el contrario cuando la señal es plana, pero más alta que el background

se interpreta como contenidos homogéneos de ese elemento en el mineral, es decir, que ese elemento está dentro de la estructura mediante enlaces químicos (Figura 4,38).

Si comparamos los espectros de las líneas 09 y 10 para el Fe, Au, Te, Ag y Bi podemos ver en la línea 10 (Figura 4.41) un fondo relativamente plano por encima de la línea de base para los diferentes elementos mientras que el diagrama de la línea 09 (Figura 4.40) se muestran unos picos de mayor intensidad de señal que la línea de base, lo cual nos está indicando su concentración ha variado. En la figura 4.40, la representación de la señal del Au y Bi en el intervalo de tiempo de 52 a 70 segundos es de mayor intensidad que en el intervalo de 70 a 100 segundos. El contenido en Au y Bi es mayor en el intervalo de tiempo de 52 a 70 segundos.

Esta técnica ha permitido observar zonados composicionales de Co-Ni que no se detectaron mediante microscopio electrónico de barrido ni la microsonda electrónica en la primera parte del trabajo. En la Figura 4.43 se puede observar una variación en el contenido de Co en el cristal de arsenopirita a lo largo de la línea de análisis: la señal del Co es mayor al principio y al final de la línea, y desciende en la parte central. La señal del Ni también dibuja una zonación similar, pero menos marcada. Sin embargo, tal y como se puede observar en la Figura 4.43, la señal de Sb es muy constante a lo largo de toda la línea de análisis.

En la Figura 4.45 se muestra el diagrama de la línea de análisis 23 donde también se observaron variaciones de Co y Ni. En este caso, la señal de Sb es mayor al principio de la línea (por encima de 100000 cps) y disminuye después.

También se han analizado en la muestra 12W194 cristales con dos generaciones de arsenopirita. Los diagramas de la Figura 4.47 y 4.48, al principio y al final del análisis muestran un aumento en la señal del Te coincidiendo con los bordes del cristal.

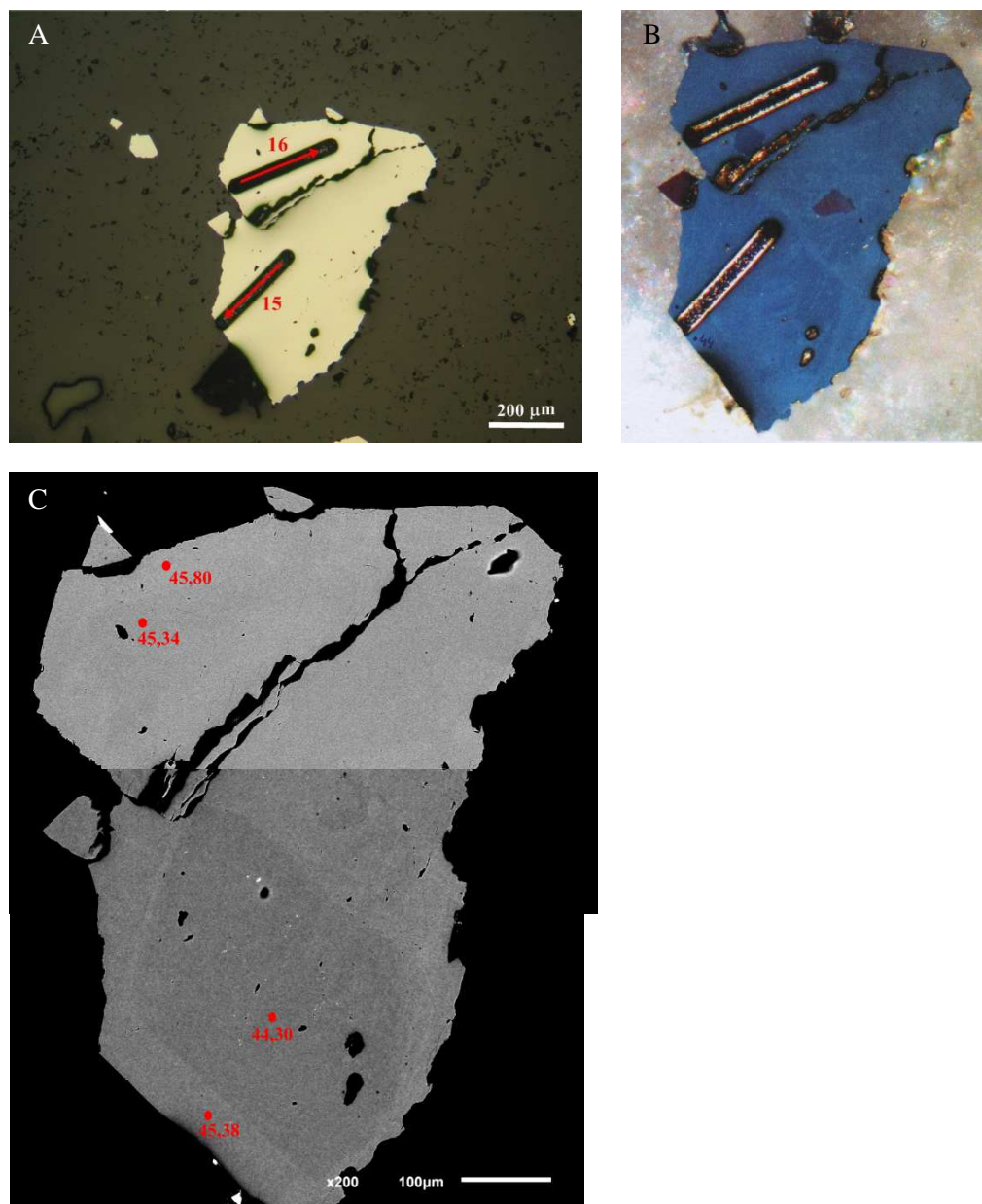


Figura 4.36. Imagen de microscopio óptico de reflexión con luz polarizada plana de la muestra 12W79C tras los análisis de LA-ICP-MS. Se observan las líneas de análisis 15 y 16. Las flechas rojas indican el movimiento del haz del láser durante la medida. B. Imagen de microscopio óptico de reflexión con luz polarizada y analizada de la muestra 12W79C tras los análisis de LA-ICP-MS. C. Imagen de electrones retrodispersados, en la que se observan alguna inclusión de pequeño tamaño de minerales más densos. En el cristal inferior se observa un zonado inverso, siendo el núcleo del cristal más pobre en As y el borde rico en As.

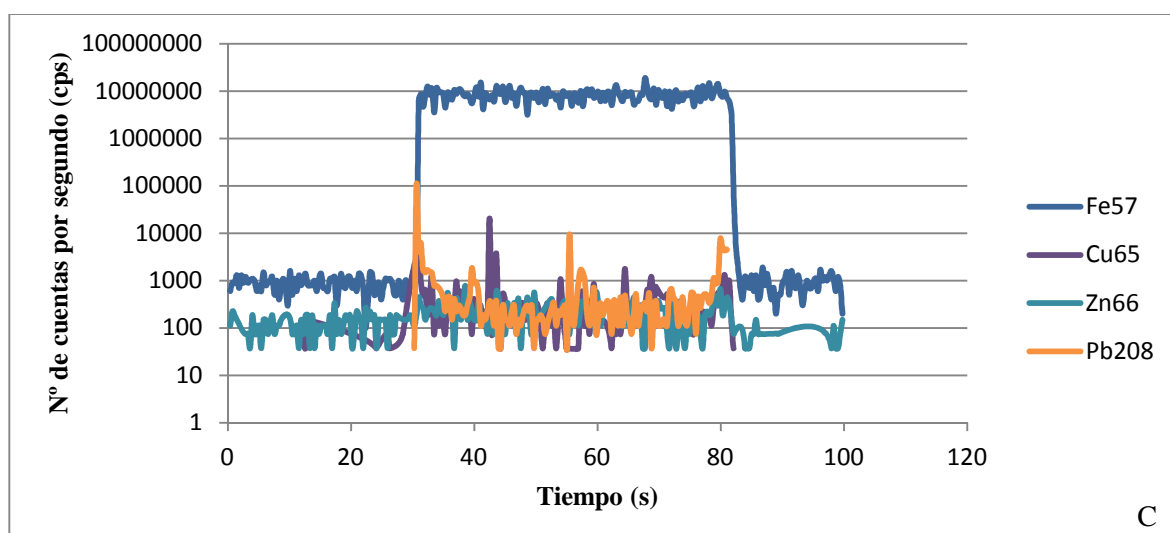
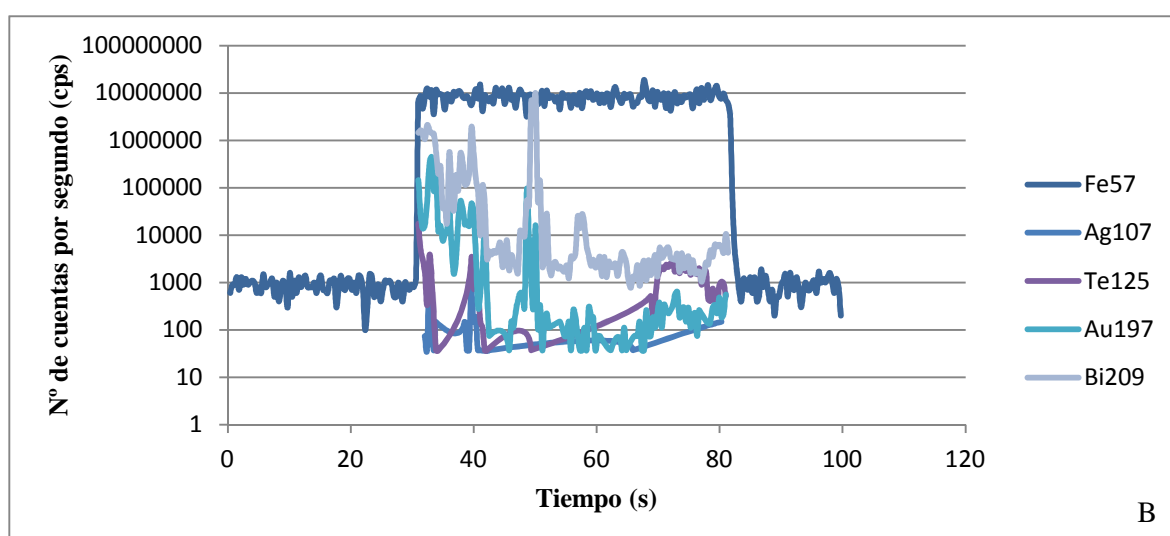
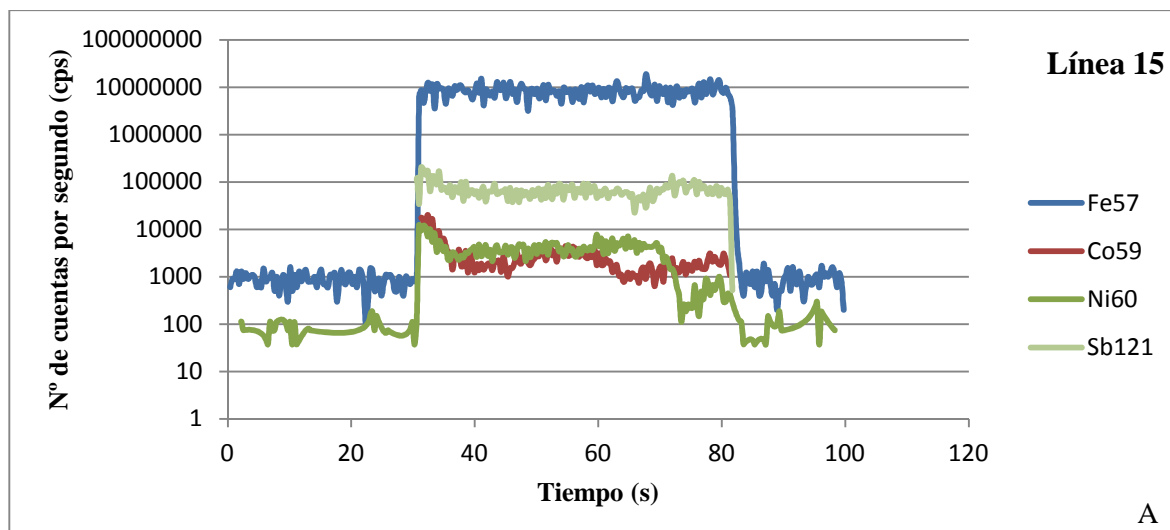


Figura 4.37 Representación de la señal de elementos traza obtenidos mediante LA-ICP-MS en la línea 15. A. Representación de Fe, Co, Ni, y Sb. B. Representación de Fe, Ag, Te, Au, Bi. C. Representación de Fe, Cu, Zn y Pb.

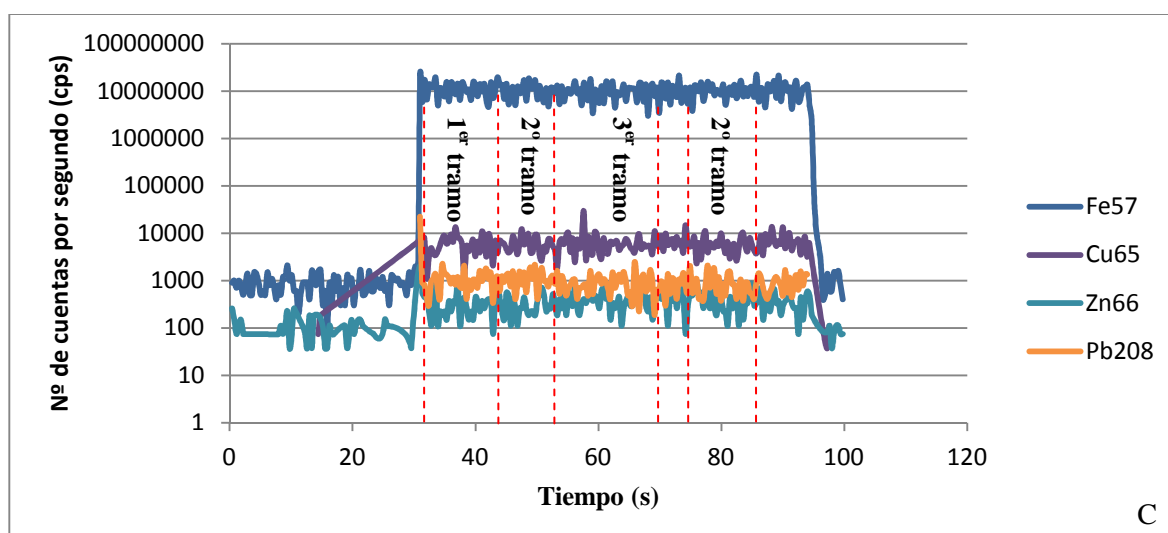
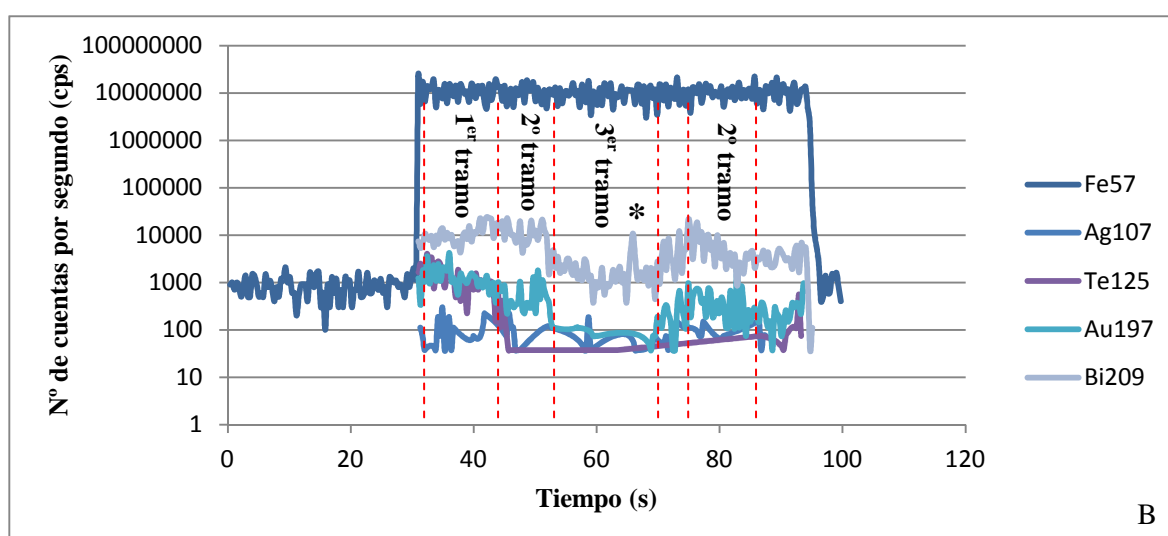
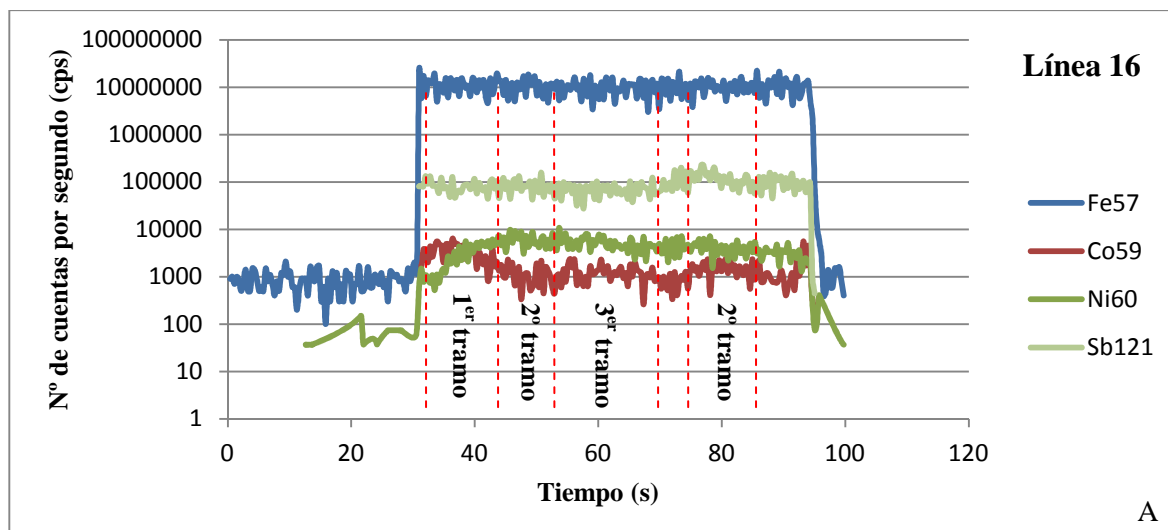


Figura 4.38. Representación de la señal de elementos traza obtenidos mediante LA-ICP-MS en la línea 16. A. Representación de Fe, Co, Ni, y Sb. B. Representación de Fe, Ag, Te, Au, Bi. C. Representación de Fe, Cu, Zn y Pb.

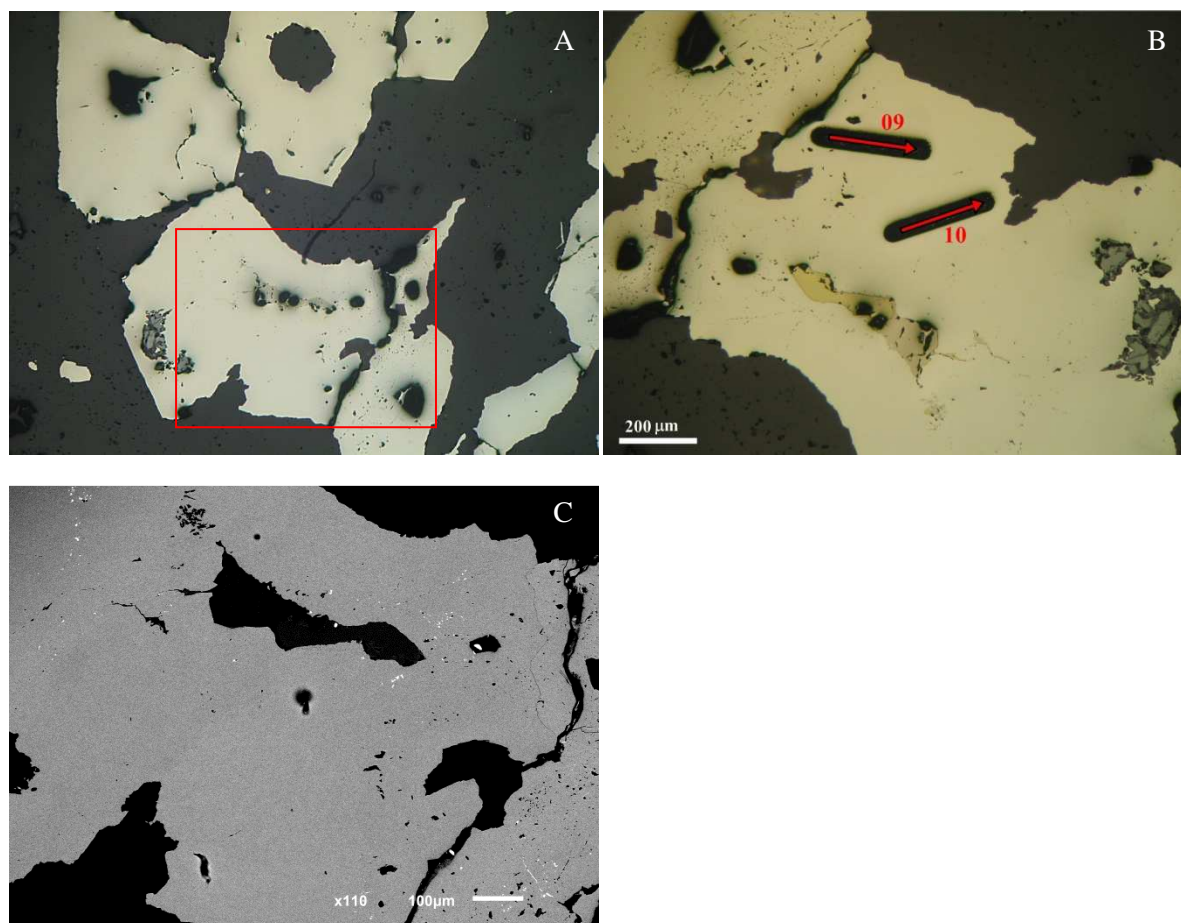


Figura 4.39. A. Imagen de microscopio óptico de reflexión con luz polarizada plana de la muestra 12W79C. B. Imagen similar tras los análisis de LA-ICP-MS, en la que se observan las líneas de análisis 09 y 10. Las flechas indican el sentido del movimiento del láser durante el análisis. C. Imagen de electrones retrodispersados, en la que se observan huecos de pequeño tamaño así como pequeñas inclusiones de minerales más densos.

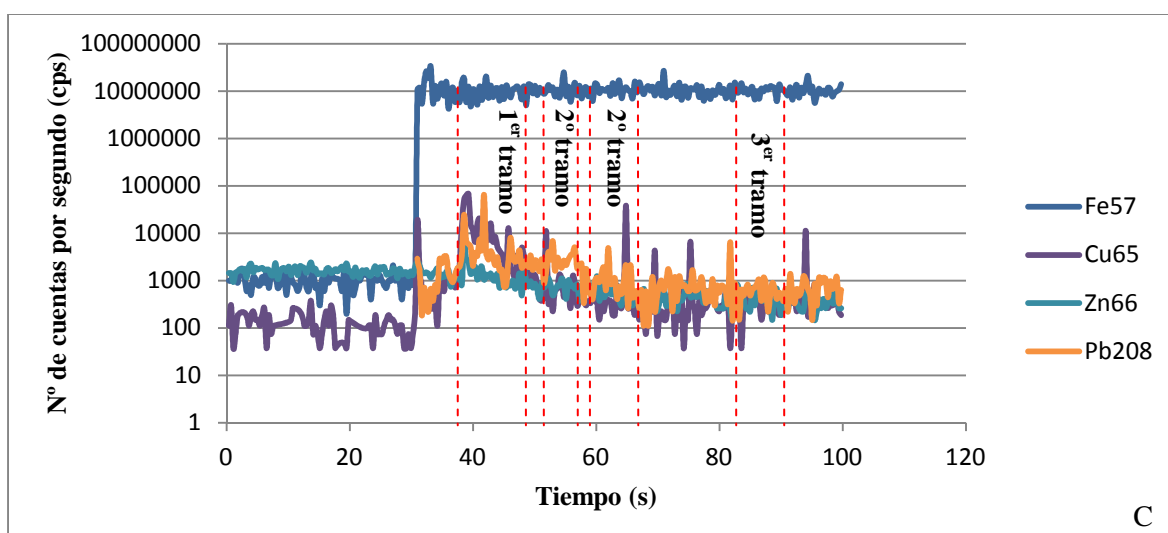
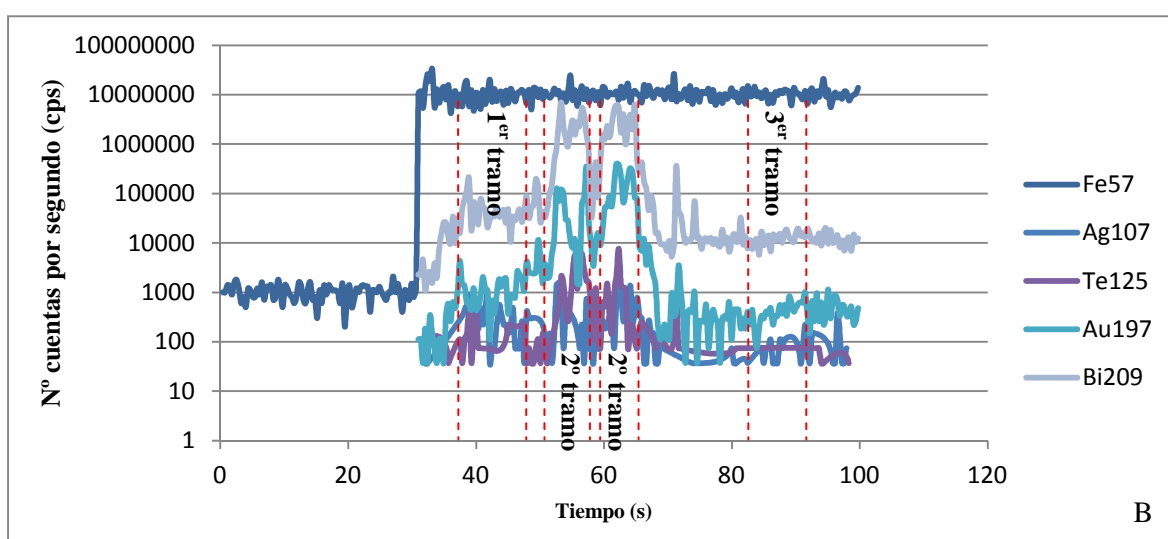
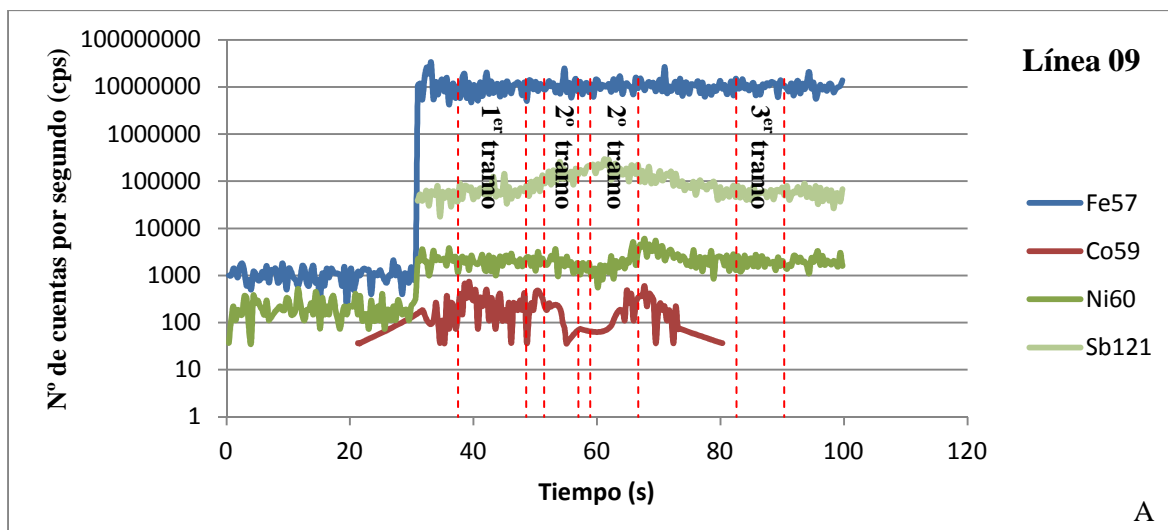


Figura 4.40. Representación de la señal de elementos traza obtenidos mediante LA-ICP-MS en la línea 09. A. Representación de Fe, Co, Ni. y Sb. B. Representación de Fe, Ag, Te, Au, Bi. C. Representación de Fe, Cu, Zn y Pb.

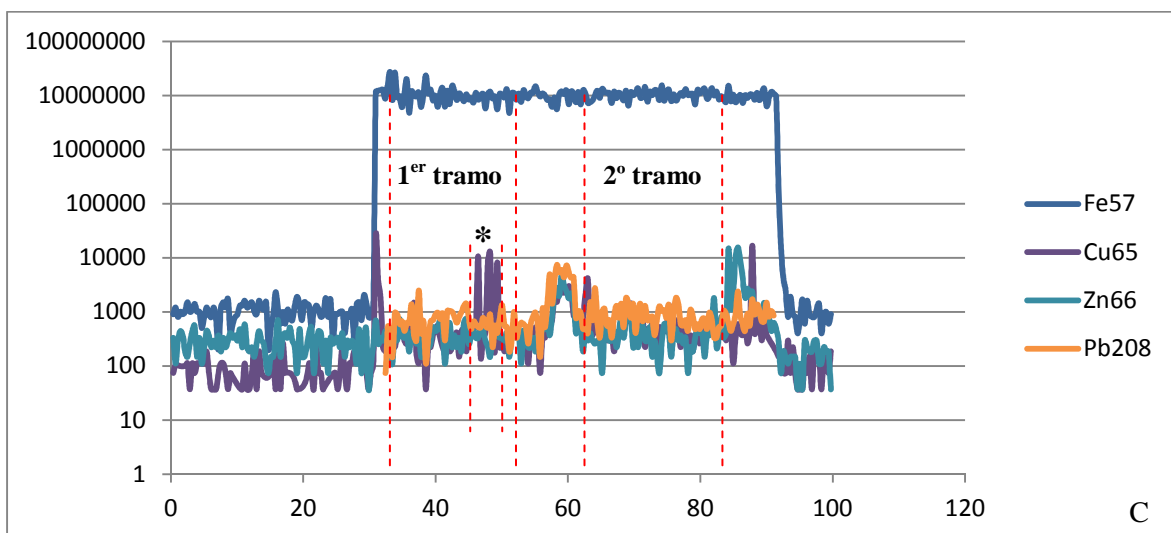
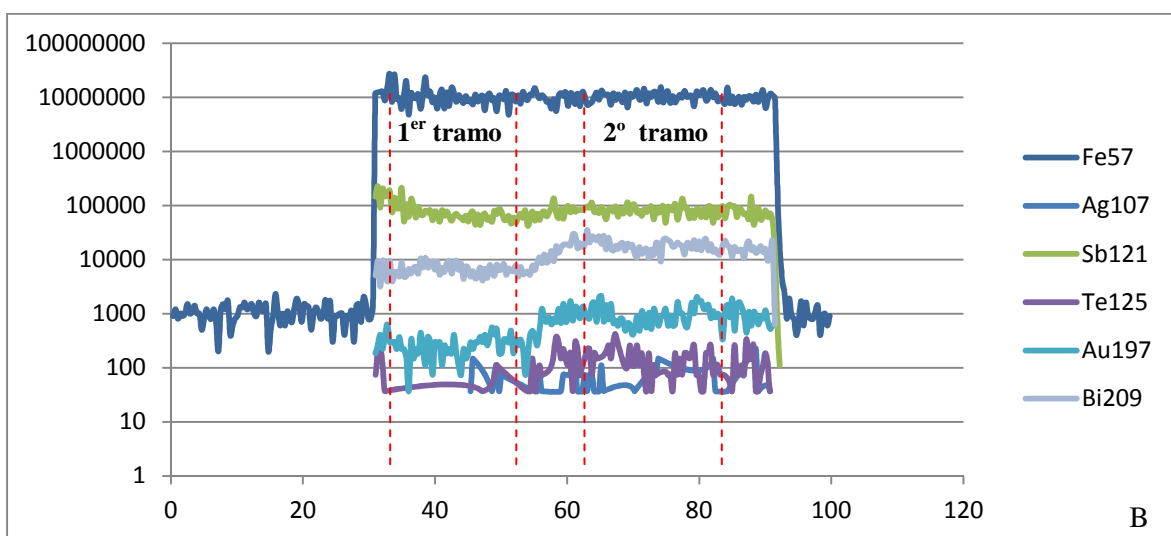
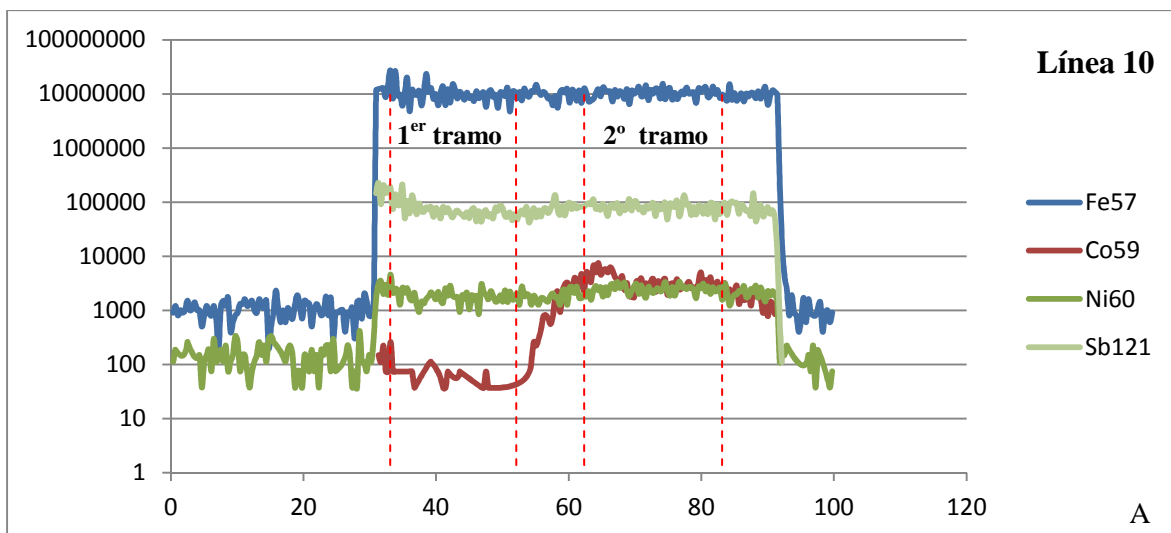


Figura 4.41. Representación de la señal de elementos traza obtenidos mediante LA-ICP-MS en la línea 10. A. Representación de Fe, Co, Ni, y Sb. B. Representación de Fe, Ag, Te, Au, Bi. C. Representación de Fe, Cu, Zn y Pb.

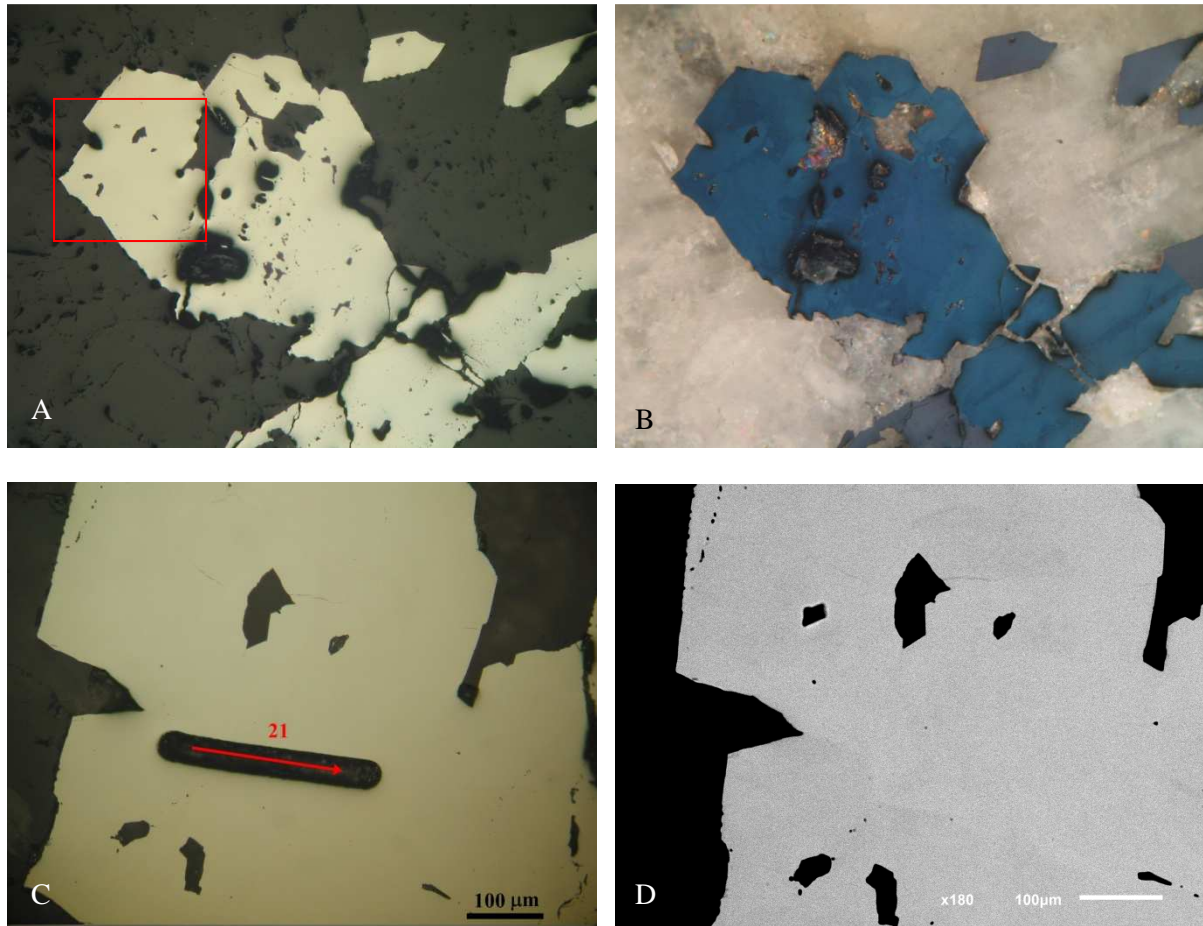


Figura 4.42. Imagen de microscopio óptico de reflexión con luz polarizada plana de la muestra 12W79C. B. Misma imagen con luz polarizada y analizada. Se observan discontinuidades ópticas en forma de parches en torno a fracturas, bordes de grano e inclusiones. C. Imagen de microscopio óptico de reflexión con luz polarizada plana, en la que se observa la línea de análisis 21. La flecha roja indica el sentido de movimiento del láser durante el análisis. D. Imagen de electrones retrodispersados, en la que se aprecian ligeras variaciones en la composición dentro del cristal de arsenopirita.

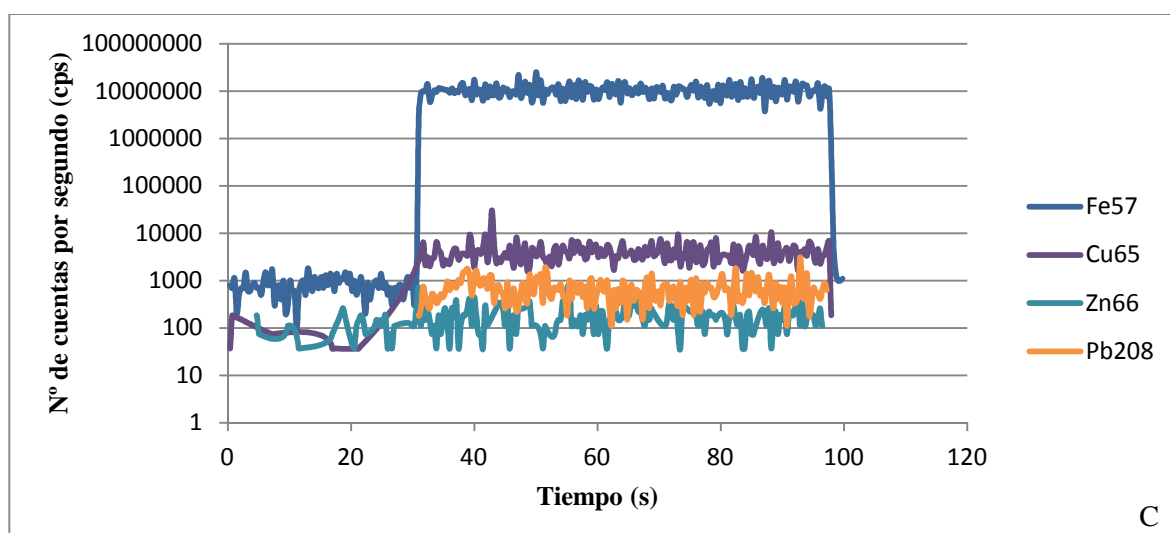
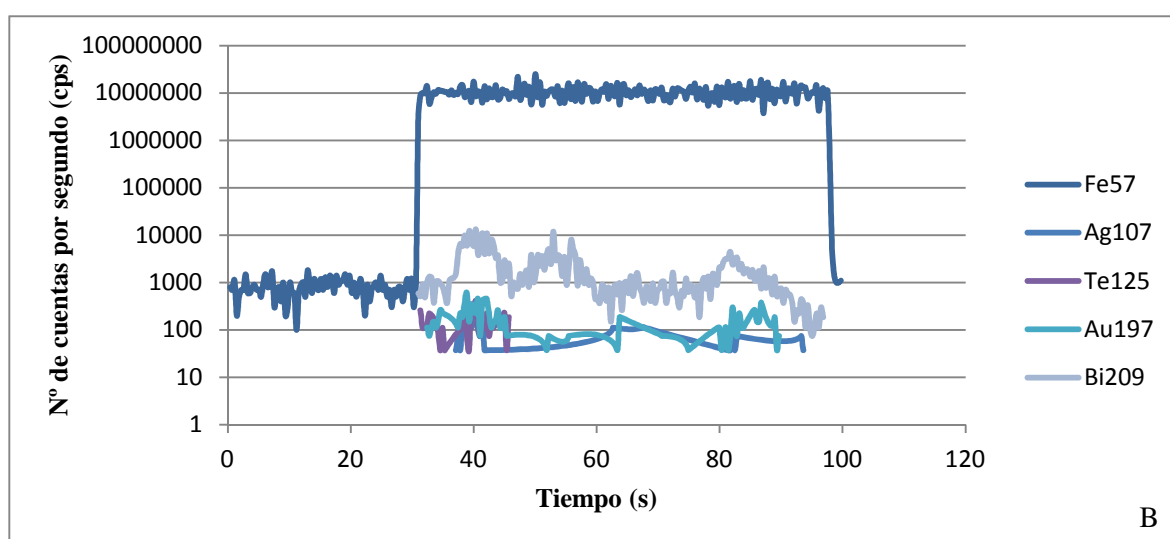
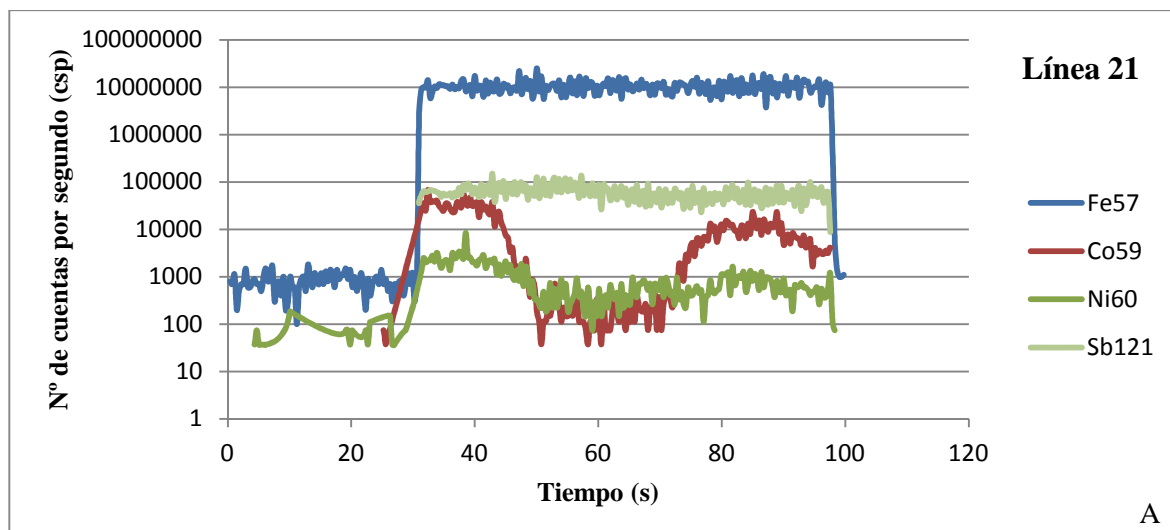


Figura 4.43. Representación de la señal de elementos traza obtenidos mediante LA-ICP-MS en la línea 21. A. Representación de Fe, Co, Ni, y Sb. B. Representación de Fe, Ag, Te, Au, Bi. C. Representación de Fe, Cu, Zn y Pb.

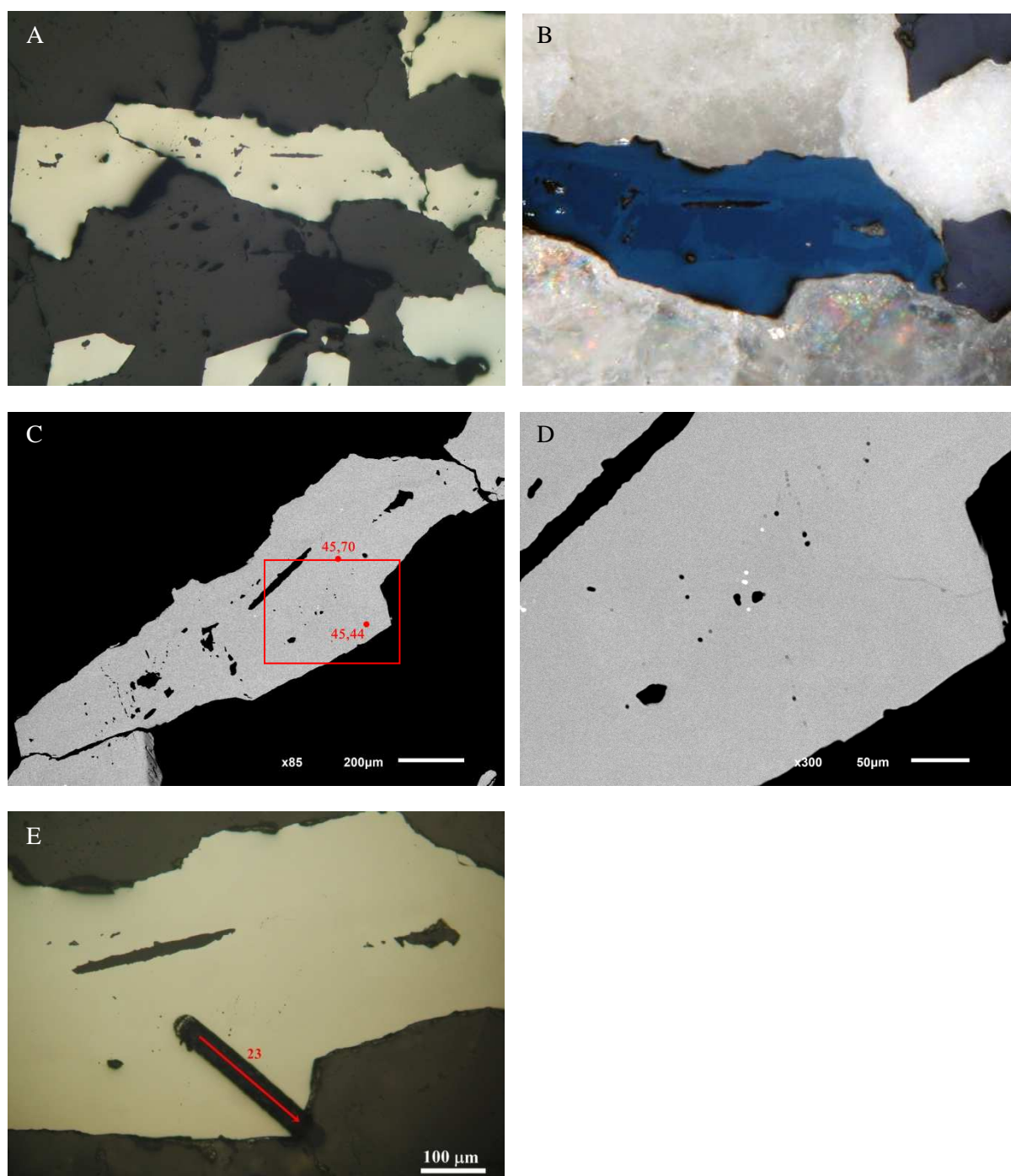


Figura 4.44. A. Imagen de microscopio óptico de reflexión con luz polarizada plana de la muestra 12W79C. B. Imagen similar con luz polarizada y analizada. En la imagen se observan discontinuidades ópticas entre el interior del cristal de arsenopirita y los bordes de grano. C. Imagen de electrones retrodispersados. D. Imagen de detalle de la anterior, donde se observan inclusiones de pequeño tamaño de minerales más densos. E. Imagen de microscopio óptico de reflexión con luz polarizada plana, en la que se observa la línea de análisis 23. La flecha roja indica el sentido del movimiento del láser durante los análisis.

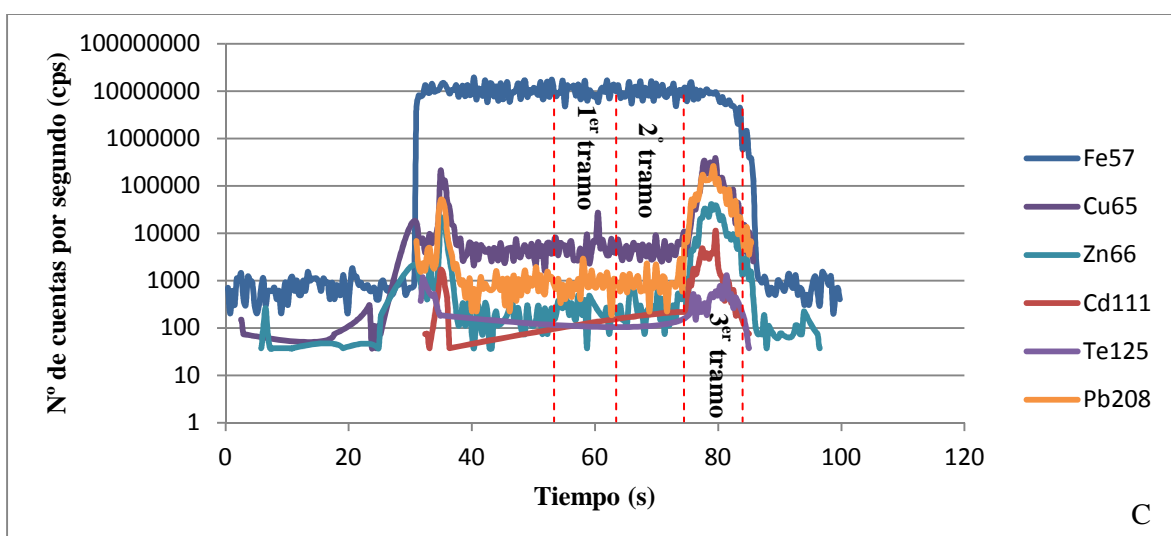
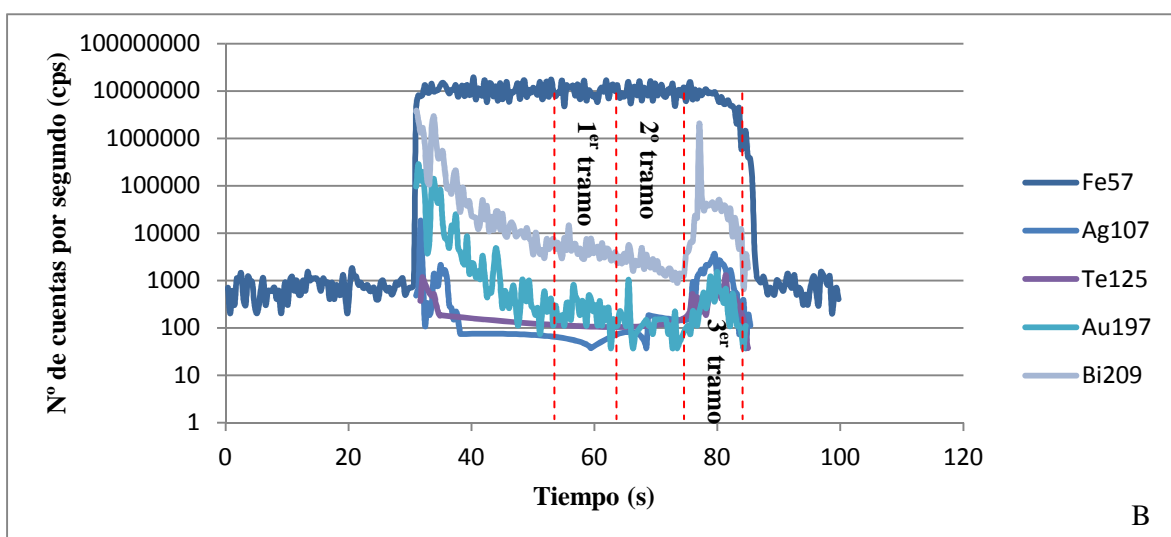
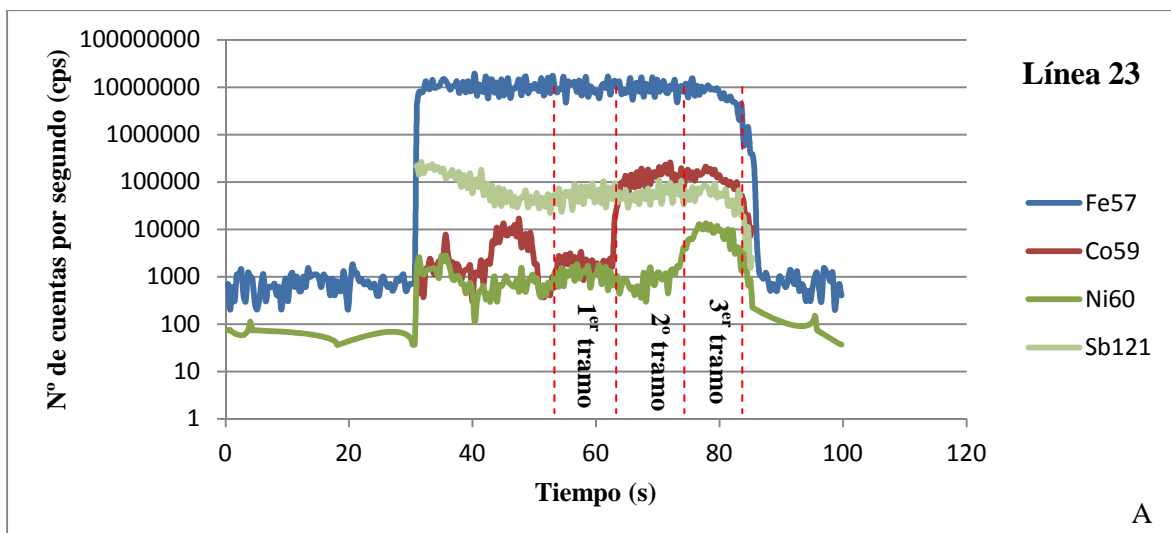


Figura 4.45. Representación de la señal de elementos traza obtenidos mediante LA-ICP-MS en la línea 23. A. Representación de Fe, Co, Ni, y Sb. B. Representación de Fe, Ag, Te, Au, Bi. C. Representación de Fe, Cu, Zn y Pb.

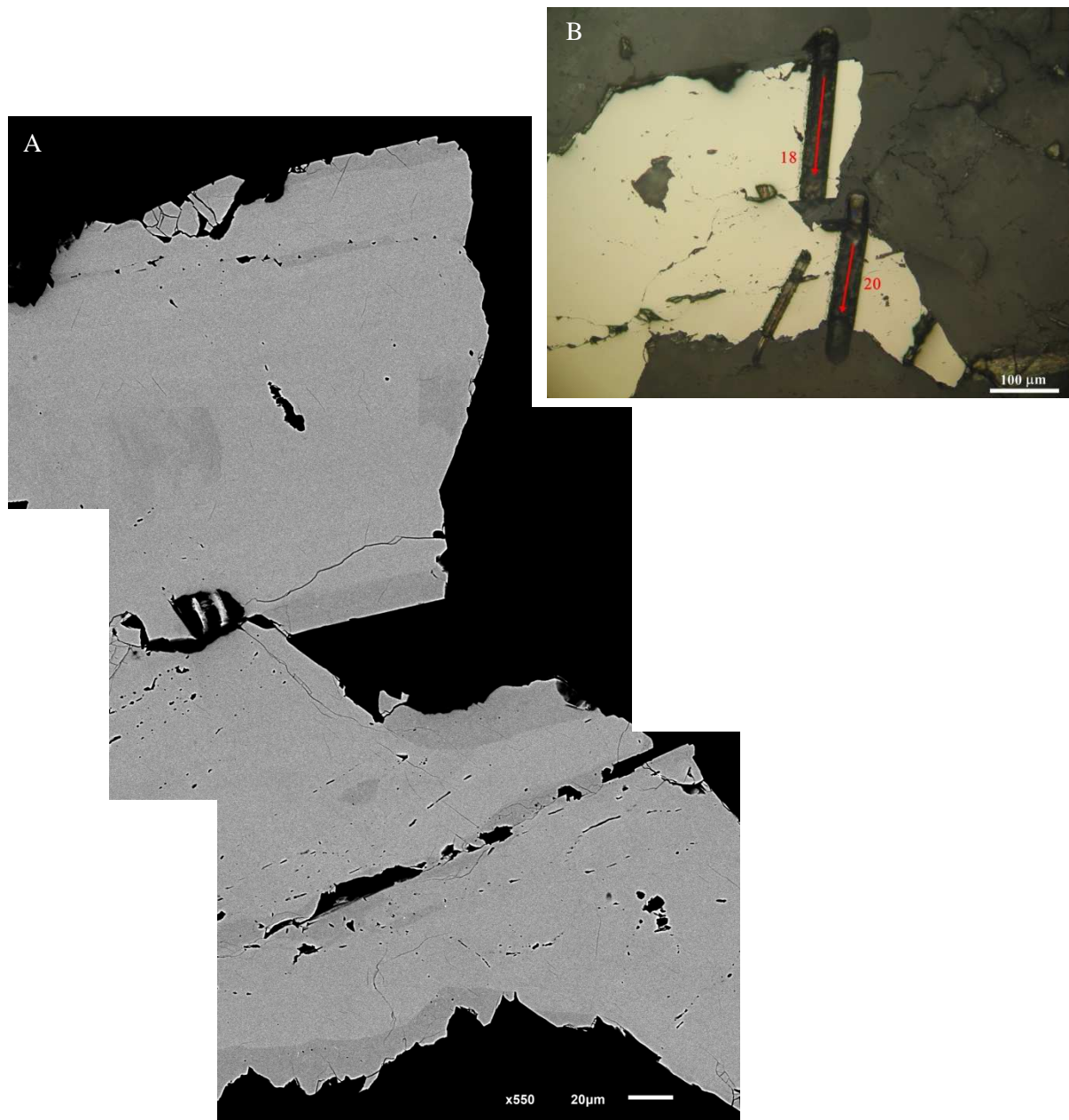


Figura 4.46. A. Imagen de electrones retrodispersados en cristales de arsenopirita de la muestra 12W194A en la que se observa un borde de cristal más oscuro debido a un menor contenido en As en esta parte del cristal de arsenopirita, al igual que en el entorno de las fracturas. B. Imagen de microscopio óptico de reflexión, con luz polarizada plana, en la que se observan las líneas 18 y 20. Las flechas rojas indican el sentido del movimiento del láser durante el análisis.

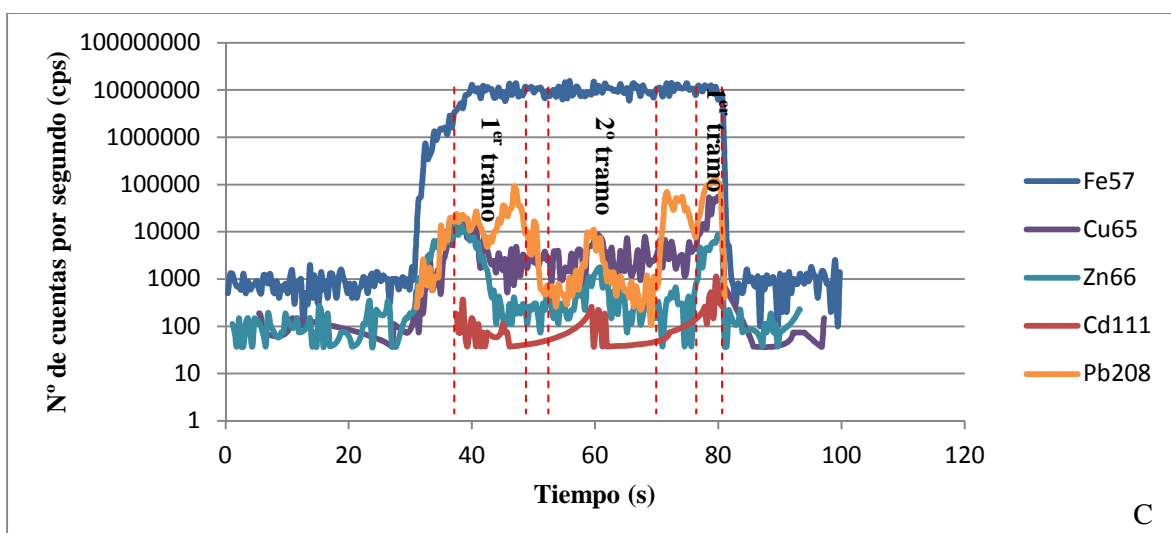
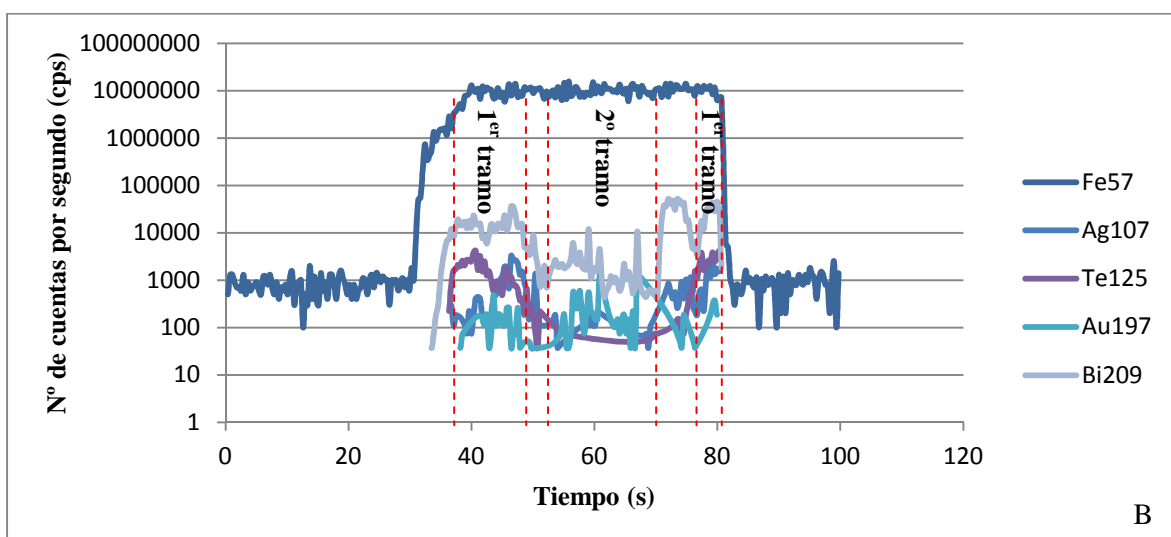
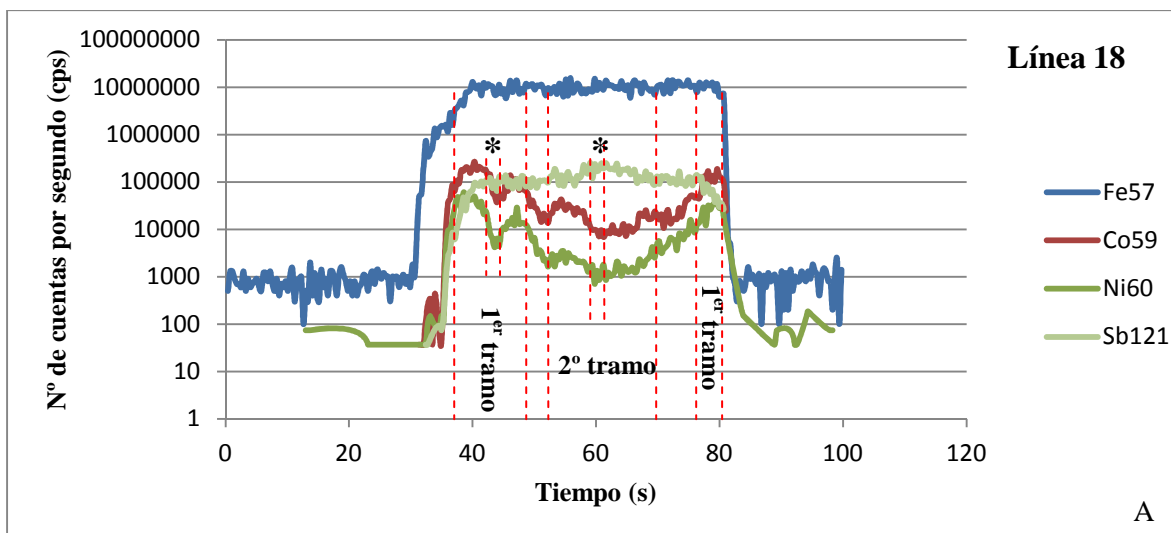


Figura 4.47. Representación de la señal de elementos traza obtenidos mediante LA-ICP-MS en la línea 18. A. Representación de Fe, Co, Ni, y Sb. B. Representación de Fe, Ag, Te, Au, Bi. C. Representación de Fe, Cu, Zn y Pb.

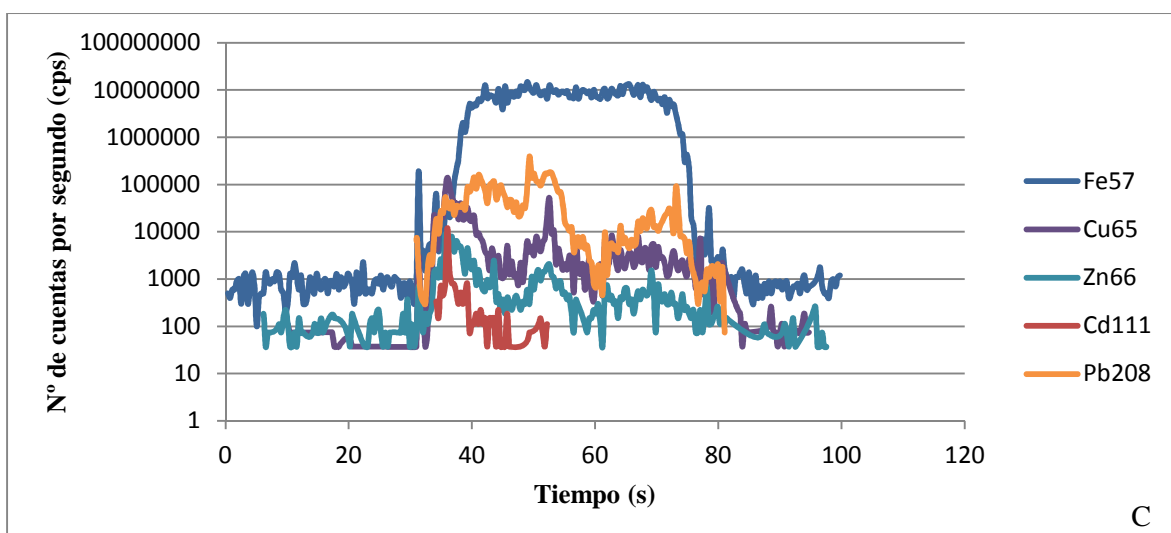
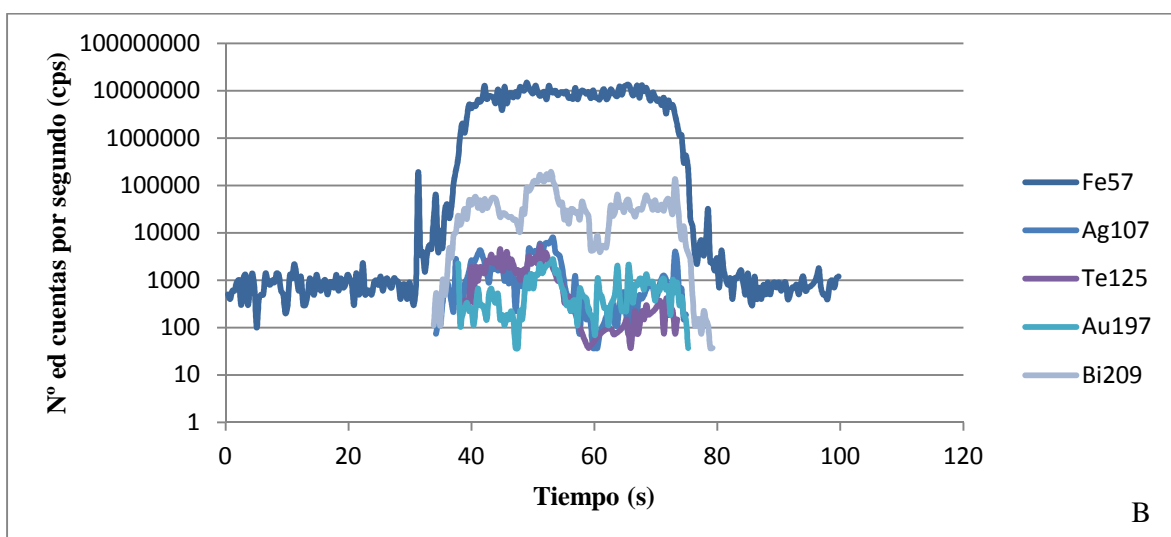
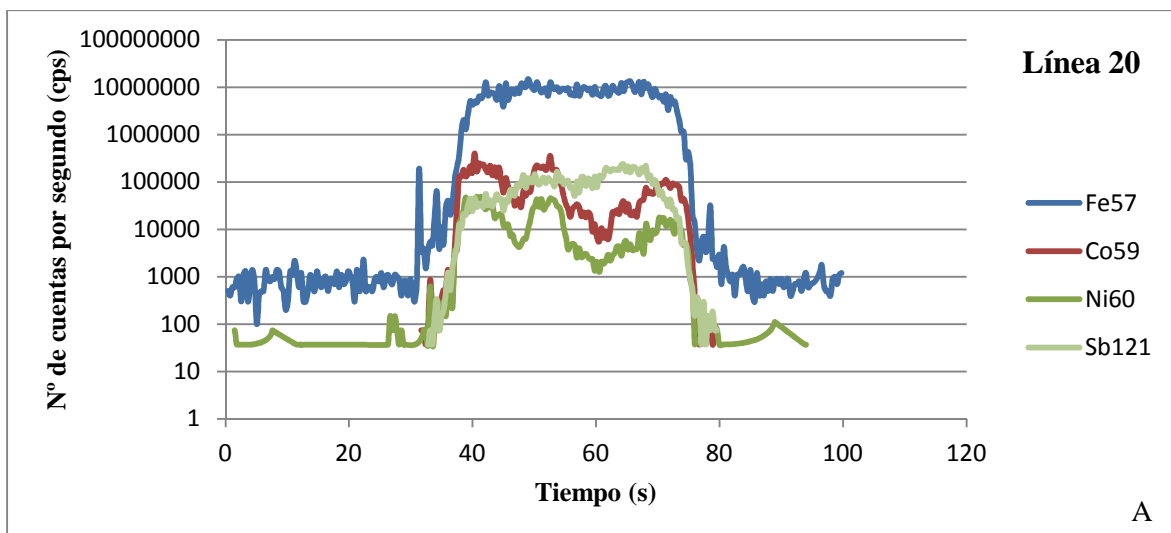


Figura 4.48. Representación de la señal de elementos traza obtenidos mediante LA-ICP-MS en la línea 20. A. Representación de Fe, Co, Ni, y Sb. B. Representación de Fe, Ag, Te, Au, Bi. C. Representación de Fe, Cu, Zn y Pb.

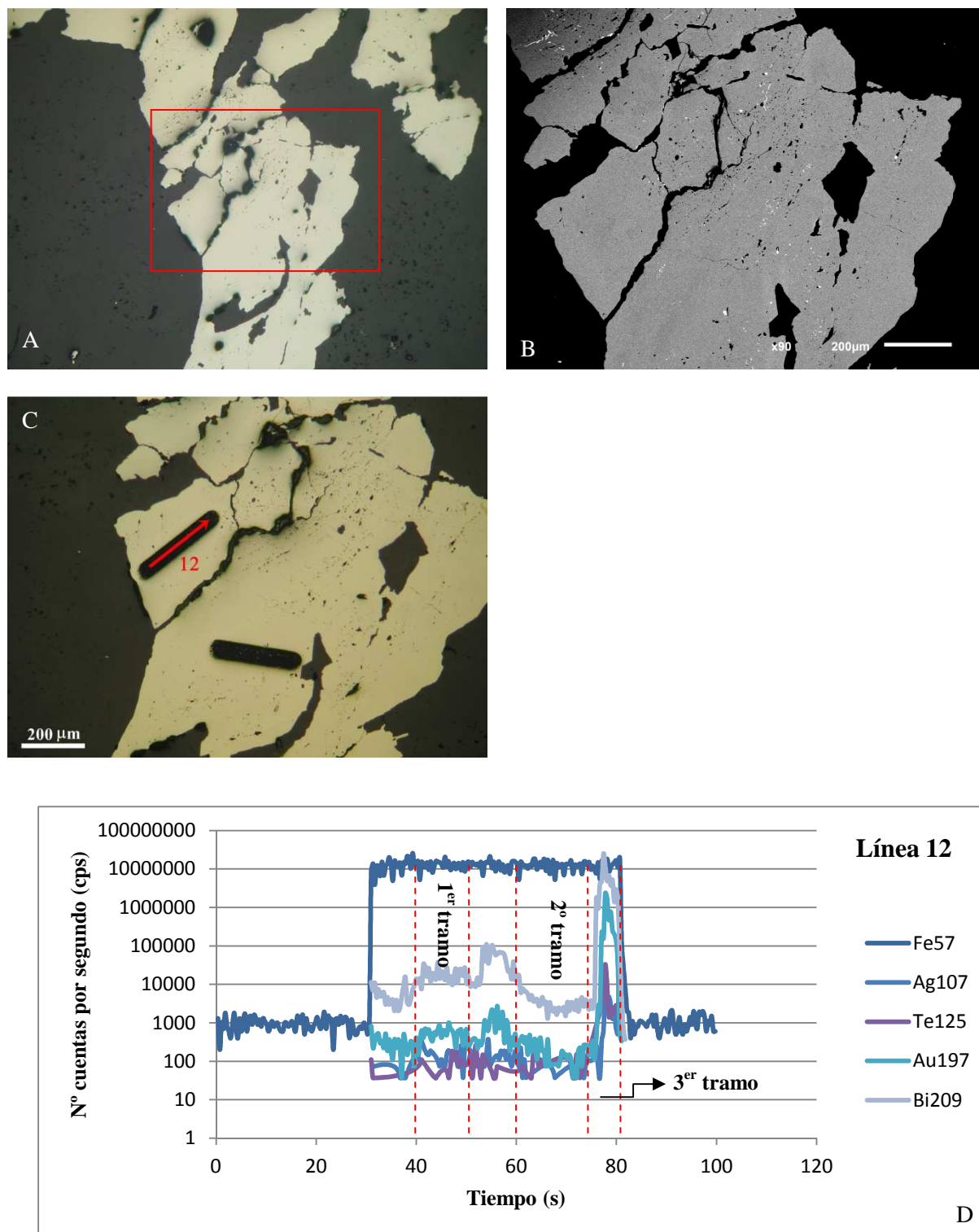


Figura 4.49. A. Imagen de microscopio óptico de reflexión, con luz polarizada plana de la muestra 12W79C. B. Imagen similar de electrones retrodispersados del cristal de arsenopirita. C. Imagen de microscopio óptico de reflexión, con luz polarizada plana, en la que se observa la línea 12. La flecha roja indica el sentido del movimiento del láser durante el análisis. D. Perfiles de los elementos traza (Ag, Te, Au y Bi) obtenidos mediante LA-ICP-MS.

El perfil de la línea 12 (Figura 4.49) para la Ag, Te, Au y Bi es un poco peculiar dado que se puede observar un primer tramo con Au y Bi aproximadamente desde las 40 segundos hasta los 50 segundos; a continuación un segundo tramo donde la línea del Au y Bi desciende; pasa de aproximadamente 100000 cps (cuentas por segundo) a 5000 cps y al final de las líneas hay un aumento en Au, Bi, Ag y Te. Este último tramo puede ser debido a la presencia de inclusiones, mientras que el segundo tramo donde desciende el Au y el Bi puede deberse a lixiviación de estos elementos que pasarían a concentrarse hacia el borde del cristal.

4.4.1. Cuantificación de los elementos traza

En primer lugar realizamos los cálculos de concentración de elementos en el estándar para ello se realiza un promedio del background para cada elemento. La señal de background es la media entre los 0 y 30s, pero se dejan unos pocos segundos al principio y al final sin coger a la hora de calcular el promedio de la señal por lo tanto el promedio se calcula entre los 1,45s y los 29,534s. A continuación se calcula el “signal” de cada elemento, que es el promedio de los datos de medida comprendidos entre los 30 y 90s; y que, al igual que se hizo con el background, se dejan sin coger unos pocos segundos al principio y al final, para asegurarnos de que tomamos la señal de la medida del estándar. Una vez tenemos el promedio del background y del “signal” se calcula el “net-signal” para cada elemento que es la diferencia entre background y “signal”. Estos cálculos se realizan en todas las líneas de los diferentes estándares.

A continuación procedemos al cálculo del RSF (*Relative Sensitivity Factor*) para el MASS-1, el RSF es el mismo para los elementos de un mismo análisis. Para ello, necesitamos los valores del “net-signal” de cada elemento de las diferentes líneas de un mismo estándar así como los valores promedio, en ppm, publicados del estándar para cada elemento representado en la Tabla 4.2. Aplicaríamos la fórmula de la Figura 4.50 en cada elemento para las diferentes líneas y calculamos el promedio, desviación estándar y la desviación estándar relativa para cada elemento.

Elemento	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ag	Cd	Sb	Te	Au	Pb	Bi
Valor (ppm)	156000	67	180	134000	207383	67	70	55	21,1	47	80	66

Tabla 4.2. Valores promedio publicados para cada elemento analizado del estándar MASS-1 utilizado en la LA-ICP-MS, según Wilson et al. (2002).

$$RSF = \frac{I_i^{muestra} \cdot C_{Fe}^{STD}}{I_{Fe}^{muestra} \cdot C_i^{STD}}$$

Figura 4.50. Fórmula para el cálculo del RSF donde $I_i^{muestra}$ es el “net-signal” de la línea para el elemento traza correspondiente, $I_{Fe}^{muestra}$ es el “net-signal” de la misma línea para el Fe, C_{Fe}^{STD} es el valor de concentración, en ppm, publicada para el Fe y C_i^{STD} es el valor de concentración, en ppm, publicada para el elemento traza.

Una vez calculado el RSF realizamos los cálculos en cada línea de las muestras analizadas. Se calcula el background para cada elemento, volvemos a calcularlo en el intervalo de 1,45s a 29,534s. Se calcula el “net-signal”; de la misma forma que se calcula para obtener el RSF. Una vez que tenemos todos los datos necesarios aplicamos la fórmula de la Figura 4.51 para la cuantificación de los diferentes elementos trazas.

$$C_i^{muestra} = \frac{I_i \cdot C_{Fe}^{muestra}}{I_{Fe} \cdot RSF_i}$$

Figura 4.51. Fórmula para la cuantificación de elementos traza donde $C_i^{muestra}$ es el valor de concentración en ppm, I_i es el “net-signal” de la línea para el elemento traza correspondiente, I_{Fe} es el “net-signal” de la misma línea para el Fe, $C_{Fe}^{muestra}$ es el valor de concentración del Fe en la muestra, en ppm, obtenida a partir de los datos de la microsonda electrónica y el RSF_i es el factor de sensibilidad relativo para cada elemento, utilizamos el promedio que se calculó para cada estándar.

Para comprobar la deriva del instrumento se tomó el promedio de la señal neta (en nº de cuentas por segundo, cps) de cada elemento en los diferentes análisis realizados en el estándar NIST-610. Esos valores se representaron en un diagrama frente al tiempo transcurrido desde el inicio de la sesión de análisis (T=0s) y el último análisis del estándar (Figura 4.52). Lo normal es que se produzca un aumento en la señal recibida con el tiempo, que es lo que se denomina deriva del instrumento o “drift” que es el término en inglés. Como se observa en la Figura 4.52, la deriva del instrumento producida durante la sesión de análisis no fue importante: el valor de la pendiente de las rectas de regresión de todos los elementos está en el cuarto decimal. Si quisiéramos ajustar los valores eliminando el efecto del “drift” tendríamos que restar a la señal de un análisis determinado el valor de la pendiente de la recta de regresión obtenida para cada elemento, en el tiempo de realización de dicho análisis. Por ejemplo, en el caso de la línea 16, realizada a los 2723 s desde el inicio, y para el Au (recta $y=0,0002x+8,1166$), tendríamos que restar a la señal para ese elemento el valor de $0,0002 \times 2723$ s, es decir, 0,55 cps que es un valor muy pequeño.

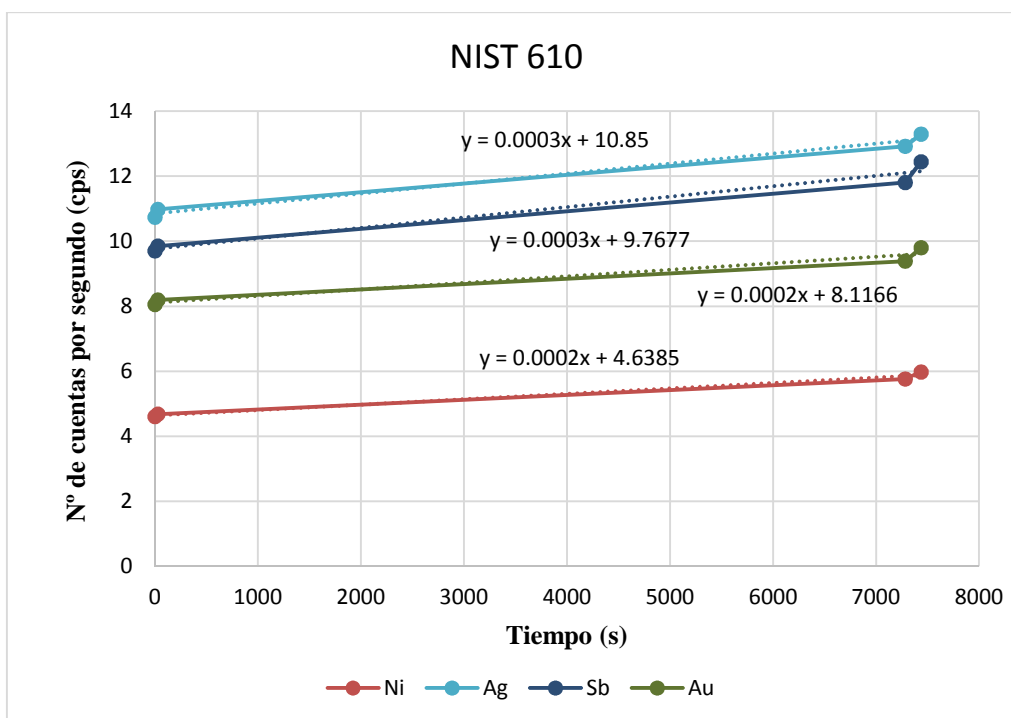
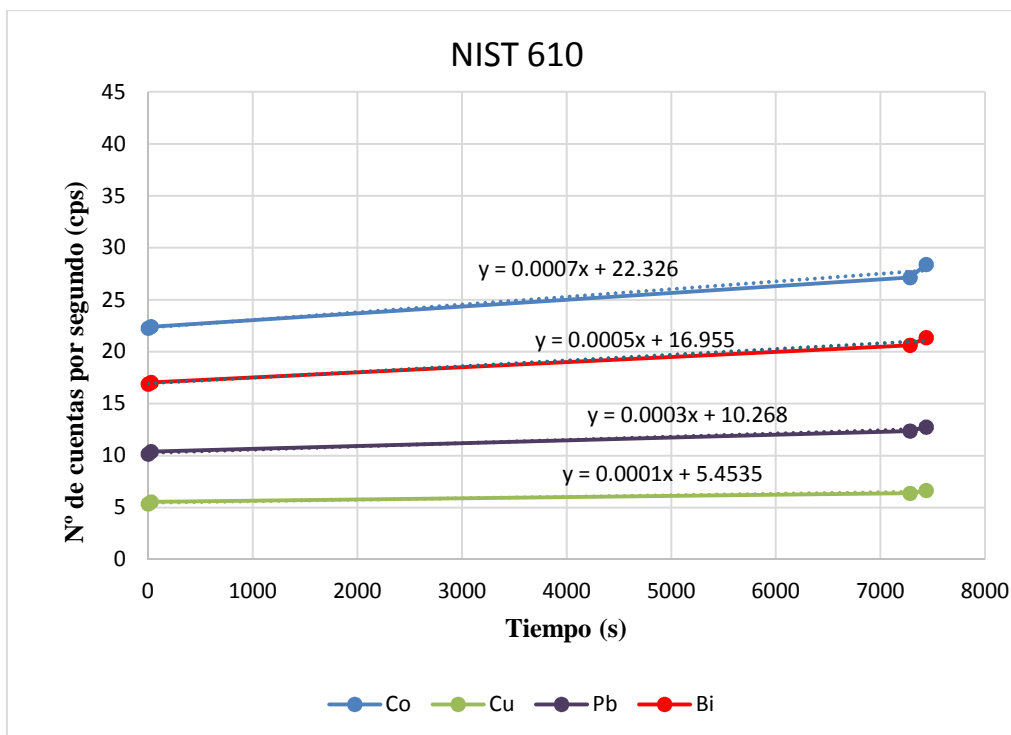


Figura 4.52. Diagramas que muestran la deriva (drift) del instrumento durante el tiempo que duró el análisis de las muestras. En los diagramas se muestra la ecuación de la línea de regresión para cada uno de los elementos analizados.

Una vez calculados los valores de concentración de los elementos traza en la muestra, en base a los diagramas obtenidos a partir de los datos de la LA-ICP-MS hay que decidir los intervalos para realizar la cuantificación de los diferentes elementos traza, teniendo en cuenta

que para que el valor de concentración sea representativo debe cuantificarse en un intervalo mínimo de 10s.

A la hora de cuantificar la concentración de los elementos se cuantifica en base a los gráficos en zonas relativamente planas y superiores a 10 segundos para así poder decir que ese elemento esta presente en el mineral y que no se trata de una inclusión.

En la línea 16 es un buen ejemplo de diagrama donde cuantificar el contenido en Au. En los gráficos de la Figura 4.38 están marcados los diferentes tramos considerados para la cuantificación. El primer tramo presenta un alto contenido en Au, sin embargo el tercer tramo tiene un bajo contenido en Au. Para la cuantificación en los diferentes tramos, se han excluido los picos de mayor intensidad. El diagrama del Sb es prácticamente plano, a aumenta de intensidad al final de la línea lo que sugiere una distribución homogénea de los contenido en el cristal. Los valores promedios cuantificados para el Sb son muy similares en el primer y tercer tramo (168,42 ppm y 177,70 ppm, respectivamente) mientras que el segundo tramo aumenta a 212,19 ppm

	1 ^{er} tramo		2 ^o tramo		3 ^{er} tramo	
	MASS-1	σ	MASS-1	σ	MASS-1	σ
Co59	3,04	1,86	1,15	0,72	1,20	0,68
Ni60	22,29	19,88	32,78	19,19	47,16	32,96
Cu65	21,28	14,84	19,16	9,49	24,25	13,98
Zn66	1,52	1,25	2,20	1,47	2,65	2,21
Ag107	0,16	0,19	0,10	0,12	0,08	0,09
Cd111	0,11	0,44	0,13	0,33	0,08	0,27
Sb121	168,42	78,36	212,19	101,75	177,70	114,15
Te125	61,69	45,05	1,78	2,34	1,19	2,34
Au197	3,31	1,73	1,02	0,93	0,16	0,17
Pb208	2,15	1,27	2,03	1,12	2,15	1,15
Bi209	16,10	13,21	9,30	8,69	2,85	2,21

Tabla 4.3. Valores promedio y desviación típica de la concentración de los elementos traza mediante LA-ICP-MS en línea 16. Los diferentes tramos cuantificados están representados en la Figura 4.38.

En el caso de la línea 09, se tomaron tres tramos diferentes para la cuantificación (Figura 4.40). En el primer y tercer tramo, los diagramas de Au y Bi son bastante planos, sobre todo en el tercer tramo, lo que sugiere una distribución homogénea de estos elementos dentro del cristal. Para la cuantificación se excluyeron aquellos picos de mayor intensidad. Como se observa en la Tabla 4.4, los contenidos en Au son muy pequeños, una media de 3,7 ppm en el primer tramo, y de 0,9 ppm en el tercero. El segundo tramo elegido para la cuantificación (Figura 4.40) se corresponde con una subida importante en la señal de Bi, Au y Te, por lo que se considera que se analizaron inclusiones dentro del cristal de arsenopirita. En este caso los valores de Au son muy altos, por encima de 220 ppm de media. El diagrama del Sb muestra

un aumento en la señal coincidiendo con una subida importante en la señal de Bi, Au y Te. En el primer tramo analizado los valores medios son de 154,37 ppm y el tercer tramo son de 116,46 ppm mientras que el segundo alcanza valores medios de 342,60 ppm.

	1 ^{er} tramo		2 ^o tramo		3 ^{er} tramo	
	MASS-1	σ	MASS-1	σ	MASS-1	σ
Co59	0,23	0,16	0,10	0,12	0,02	0,04
Ni60	15,14	8,65	12,60	9,01	12,25	6,18
Cu65	43,77	71,73	5,03	18,13	0,86	0,58
Zn66	-2,42	5,96	-6,99	2,89	-8,27	2,21
Ag107	0,71	0,66	1,01	1,63	0,11	0,10
Cd111	0,43	0,55	0,08	0,27	0,15	0,46
Sb121	154,37	96,54	342,60	156,06	116,46	39,82
Te125	5,19	6,13	57,95	81,02	0,77	1,12
Au197	3,67	3,09	224,55	289,21	0,94	0,50
Pb208	12,63	22,43	3,92	2,97	1,31	0,66
Bi209	77,42	80,56	2949,73	2759,82	15,64	6,38

Tabla 4.4. Valores promedio y desviación típica de la concentración de los elementos traza mediante LA-ICP-MS en la línea 09. Los distintos tramos cuantificados están representados en la Figura 4.40.

	1 ^{er} tramo		2 ^o tramo	
	MASS-1	σ	MASS-1	σ
Co59	0,03	0,03	2,84	1,15
Ni60	13,24	6,53	16,61	5,02
Cu65	0,98	0,91	1,37	0,79
Zn66	0,49	1,27	0,90	2,28
Ag107	0,07	0,10	0,10	0,09
Cd111	0,01	0,21	0,12	0,35
Sb121	158,71	91,75	163,15	53,84
Te125	2,46	4,15	5,24	3,65
Au197	0,65	0,38	2,31	1,10
Pb208	1,52	0,90	1,81	1,07
Bi209	9,24	4,48	23,41	8,32

Tabla 4.5. Valores promedio y desviación típica de la concentración de los elementos traza mediante LA-ICP-MS a través de la línea 10 (Figura 4.41).

En la línea 10 se ha definido dos tramos diferentes para la cuantificación. Como se observa en la Figura 4.41, hay una variación en el contenido cualitativo de Co dentro del cristal de arsenopirita, distinguiéndose un primer tramo con valores de Co por debajo de 100 cps, y un segundo tramo con valores de Co por encima de 1000 cps. Se ha eliminado una zona (marcada con un * en el diagrama) coincidiendo con un pico en Cu. En ambos tramos, las líneas para el Au y el Bi son bastante homogéneas. Los valores medios obtenidos en estos

tramos se recogen en la Tabla 4.5. Como se observa en la tabla, la cantidad de Co presente en el cristal de arsenopirita es muy pequeña (en torno a 2,8 ppm en el segundo tramo). Los valores promedio de Au obtenidos en cada tramo son de 0,7 ppm y 2,3 ppm, respectivamente. El contenido cualitativo de Sb es muy similar en los dos tramos analizados siendo de 158,71 y 163,15 respectivamente. El diagrama del Sb es plano por lo que el Sb está repartido homogéneamente en la muestra.

En base a los datos obtenidos en la cuantificación y fijándonos en la dirección de análisis de las líneas 09, 10 (Figura 4.39) y 16 (Figuras 4.36); los mayores contenidos en Au y Co se localizan en los bordes de los cristales de arsenopirita.

El primer tramo de la línea 18, realizado en un cristal de arsenopirita de la muestra 12W194A (Figura 4.46) se corresponde con las zonas ricas en Co, que se ven en la imagen de retrodispersados de la Figura 4.46, coinciden con las zonas más oscuras y con menor contenido en As. El segundo tramo corresponde al interior del cristal. En ambos casos se ha eliminado una zona (marcada con un * en el diagrama): en el primer caso la zona eliminada marca un descenso en el contenido en Co; en el segundo caso la zona eliminada coincide con un pico en Pb y Zn. Como se observa en la Tabla 4.6, los valores medios de Co y Ni detectados en esta muestra son más altos que en la muestra anterior (por encima de 130 y 220 ppm, respectivamente). Sin embargo los contenidos en Au son muy bajos (<1 ppm). Los datos obtenidos con LA-ICP-MS indican también un enriquecimiento en Te en los bordes del cristal de la arsenopirita (Tabla 4.6, Figura 4.47). Los valores medios de Sb son menores en el primer tramo (163,96 ppm) coincidiendo con el borde del cristal mientras que el interior corresponde con los mayores valores de Sb (313,14 ppm).

	1 ^{er} tramo		2 ^o tramo	
	MASS-1	σ	MASS-1	σ
Co59	133,31	48,68	16,65	9,51
Ni60	218,80	128,82	16,97	9,432
Cu65	60,59	15,79	10,25	5,84
Zn66	35,29	29,89	1,93	1,89
Ag107	1,35	0,34	0,15	0,19
Cd111	2,96	0,42	0,48	0,81
Sb121	163,96	65,95	313,14	106,94
Te125	109,64	53,95	1,61	2,15
Au197	0,29	0,23	0,40	0,57
Pb208	95,30	17,14	8,51	21,89
Bi209	25,58	8,73	4,98	9,37

Tabla 4.6. Valores promedio y desviación típica de la concentración de los elementos traza mediante LA-ICP-MS a través de la línea 18 (Figura 4.47).

En el diagrama de la línea 23 también se observa una zonación con respecto al Co. Como se ve en la Tabla 4.7, en el tramo 2 el contenido medio en Co supera las 120 ppm, aunque en este caso no se corresponde con un valor alto de Ni. Los contenidos en Au son en general muy bajos, salvo en la primera parte del diagrama en la que se observan varios picos que se corresponden con picos en el diagrama de Bi, y en menor medida de Ag y Te, originados por la presencia de inclusiones en el cristal de arsenopirita. En el tramo 3 del diagrama se observa un aumento general en la señal de todos los elementos traza, salvo el Sb y el Co. Este aumento probablemente se deba a la presencia de inclusiones dentro del cristal (que no se observaron en la imagen de retrodispersados (Figura 4.44). En este caso se trataría de un agregado de varios minerales, probablemente con calcopirita, esfalerita y sulfosales de Pb-Bi-Ag, además de oro. Como se observa en el diagrama de la Figura 4.45C, también se registra un aumento en Cd que podría deberse a la presencia de esfalerita. Los contenidos promedio en Sb son similares en los tres tramos variando entre 120 ppm y 147 ppm, la señal del Sb en estos tramos es plana por lo que el Sb esta repartido de forma homogénea en el cristal salvo en la primera parte del diagrama donde la señal es más alta correspondiendo con un aumento en la señal de Au y Bi.

	1 ^{er} tramo		2 ^o tramo		3 ^{er} tramo	
	MASS-1	σ	MASS-1	σ	MASS-1	σ
Co59	1,82	1,00	127,51	57,25	147,83	39,34
Ni60	8,33	4,81	7,45	5,03	78,76	28,42
Cu65	18,75	11,60	16,97	7,37	555,80	413,98
Zn66	1,34	1,02	1,80	1,71	156,02	94,58
Ag107	0,08	0,14	0,09	0,13	4,15	2,56
Cd111	0,05	0,28	0,10	0,26	40,08	38,81
Sb121	120,22	65,06	134,34	71,75	146,61	45,41
Te125	0,90	1,33	0,64	1,30	26,44	23,07
Au197	0,66	0,37	0,34	0,35	1,40	1,16
Pb208	1,92	1,23	2,27	1,28	241,97	146,68
Bi209	7,11	4,74	3,44	2,31	167,20	537,34

Tabla 4.7. Valores promedio y desviación típica de la concentración de los elementos traza mediante LA-ICP-MS a través de la línea 23 (Figura 4.45).

Se ha calculado el límite de detección (LOD) para el Fe y los diferentes elementos traza analizados en la línea 10. Para calcular el LOD, que se calcula para cada análisis y para cada elemento, se aplica la fórmula de la Figura 4.53.

$$LOD_i = C_{Fe}^{muestra} \times \frac{3\sigma_{background}}{\bar{I}_{Fe}^{neta}} \times \frac{C_i^{STD}}{C_{Fe}^{STD}} \times \frac{I_{Fe}^{STD}}{I_i^{STD}}$$

Figura 4.53. Fórmula para el cálculo del límite de detección (LOD) donde $C_{Fe}^{muestra}$ es el valor de concentración del Fe en la muestra, en ppm, obtenida a partir de los datos de la microsonda electrónica; $3\sigma_{background}$: tres veces la desviación típica del background del análisis; \bar{I}_{Fe}^{neta} es el promedio de la señal neta del estándar interno (Fe) en el análisis; C_i^{STD} es el valor, en ppm, de la concentración de ese elemento en el estándar; C_{Fe}^{STD} es el valor, en ppm, de la concentración del Fe en el estándar; I_{Fe}^{STD} es el promedio de la señal neta del Fe en el estándar; I_i^{STD} es el promedio de la señal neta del elemento en el estándar.

Los límites de detección obtenidos para la línea 10 aparecen en la Tabla 4.8.

Cu	Zn	Ag	Cd	Bi	Co	Sb	Te	Au	Pb	Ni	Fe
0,60	2,83	0,07	0,47	0,04	0,06	0,07	1,35	0,15	0,12	1,74	40,95

Tabla 4.8. Límites de detección para el Fe y los elementos traza analizados mediante LA-ICP-MS en la línea 10 de la muestra 12W79C.

Posteriormente a la cuantificación al observar que los contenidos en Co y Ni estaban por encima del límite de detección de la sonda en algunas de las líneas de análisis, se analizaron éstas zonas mediante la microsonda electrónica y se ha corroborado la presencia de zonas más ricas en Co-Ni aunque en la mayoría de los análisis la concentración de los elementos está por debajo del límite de detección.

Si comparamos los resultados obtenidos mediante la LA-ICP-MS y los análisis realizados en la misma muestra con la microsonda electrónica podemos ver que los valores de concentración de los elementos no difieren mucho entre sí. Un ejemplo de ello es la Tabla 4.9 donde se muestran los contenidos promedio de Co obtenidos mediante LA-ICP-MS y el contenido en Co obtenido en la microsonda electrónica.

	Microsonda (ppm)	LA-ICP-MS (ppm)
Línea 18-20	121	133,31
	160	218,32
Línea 23	103	120,30
	343	281,40

Tabla 4.9. Valores promedio de contenido en Co obtenidos en la microsonda electrónica y LA-ICP-MS .en ppm-

Capítulo 5- Conclusiones

Con el estudio por microscopía óptica, con luz transmitida y reflejada, de las muestras mineralizadas del yacimiento de Corcoesto se ha observado que la arsenopirita se presenta en cristales aislados diseminados en venas, adosados en las salbandas o como agregados de cristales de arsenopirita mayores de 1cm. La forma de los cristales es muy variada, desde cristales idiomórficos a alotriomórficos. En general, los cristales idiomórficos son de pequeño tamaño y suelen presentarse aislados. Los cristales de arsenopirita de mayor tamaño y agregados están frecuentemente fracturados y estas fracturas están rellenas de clorita y/o carbonato, o cuarzo. Suelen presentar inclusiones de uno o varios minerales que incluyen oro nativo, bismuto nativo, calcopirita, pirrotita, esfalerita y sulfosales de Pb-Bi-Ag principalmente.

Estos cristales de arsenopirita, con luz polarizada y analizada presentan discontinuidades ópticas en los bordes de grano, en torno a fracturas o inclusiones. En una de las muestras estudiadas (12W194) algunos cristales mostraron un borde idiomórfico en discontinuidad óptica con el núcleo del cristal.

Las imágenes de electrones retrodispersados obtenidas con el microscopio electrónico pusieron de manifiesto que en la mayoría de los casos las discontinuidades ópticas observadas mediante microscopio óptico no se deben a diferencias significativas en los contenidos en As. Estas imágenes también mostraron zonas muy heterogéneas, con abundantes huecos de tamaño de micras o menores (zonas picoteadas), en cristales afectados por fracturas. En estas zonas aumentaba en gran medida el número de inclusiones de otros minerales. Únicamente en la muestra 12W194 las imágenes de electrones retrodispersados pusieron de manifiesto una segunda generación de arsenopirita con menores contenidos en As.

Los análisis con microsonda electrónica mostraron una variación importante en los contenidos en As y S en las muestras estudiadas entre el 31,3 y 35 % at. de As y entre el 31,9 y 36,1 % at. de S. Se ha observado una correlación negativa de As y S. Los contenidos en Fe no muestran una gran variación (entre 33 y el 34 % at. Fe) por lo que puede ser usado como estándar interno en la LA-ICP-MS. El Sb es el elemento traza más abundante (hasta 0,018 % at. Sb). Otros elementos traza detectados fueron Te, y en mucha menor proporción, Ni y Co. El Au únicamente fue detectado como traza en 3 análisis próximos a un grano de oro. En el resto de los análisis el contenido en Au siempre fue por debajo del límite de detección (184-254 ppm).

Se ha observado una correlación entre los contenidos en elementos traza y los contenidos en As. Generalmente los contenidos más altos en Sb se corresponden con los contenidos mayores en As. La segunda generación de arsenopirita, con contenidos entre 31,3 y 32,8 % at. de As, presenta trazas en Te (hasta 0,013 % at. Te) y los menores contenidos en Sb.

Los análisis con LA-ICP-MS mostraron zonados composicionales cualitativos en Co y Ni en la arsenopirita, que no se habían observado previamente mediante las otras técnicas analíticas. La cuantificación en alguno de los análisis dio valores de Co por encima de 120 ppm (límite

de detección de la microsonda 79 ppm), y de Ni superiores a 200 ppm (límite de detección de la microsonda 52 ppm) en la muestra 12W194A. Estos contenidos fueron posteriormente corroborados mediante los análisis con microsonda electrónica. Los análisis con LA-ICP-MS también indican que la traza más abundante en los cristales de arsenopirita es el Sb, y que la segunda generación de arsenopirita presente en la muestra 12W194 tiene contenidos en Te que superan las 100 ppm (límite de detección de la microsonda 71 ppm).

Los mayores contenidos en Au distribuido homogéneamente en el cristal de arsenopirita, es decir, enlazado en la estructura, se detectaron en la muestra 12W79C. Estos contenidos fueron, en general, pequeños, < 4 ppm (límite de detección de LA-ICP-MS $\cong 0,15$ ppm). Por otro lado, estos son valores habituales en arsenopirita de yacimientos de tipo Au orogénico como es el caso del yacimiento de Corcoesto.

La LA-ICP-MS se confirma como una técnica muy útil para el análisis de elementos traza en sulfuros y en otros minerales debido a que ofrece una gran sensibilidad y una excelente resolución espacial. El estudio de las texturas junto con la composición química de los cristales de arsenopirita pueden utilizarse para estudiar los procesos de formación de yacimientos de Au orogénico como sugieren Cook et al. (2013), Large et al. (2011), Morey et al. (2008), Sung, et al. (2009) entre otros autores. Habría que seguir trabajando con esta línea de investigación para confirmar los resultados observados en este trabajo fin de máster con otras muestras procedentes del yacimiento de Corcoesto.

Bibliografía

- Aballe, M., López, J., Badía, J.M., Adeva, P., 1996. *Microscopia Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X*. CSIC, Editorial Rueda ISBM: 978-84-7207-094-3, pp. 495.
- Arehart, G.B., Chryssoulis, S.L., Kesler, S.E., 1993. *Gold and arsenic in iron sulfides from sediment-hosted disseminated gold deposits: implications for depositional processes*. *Economic Geology*, 88, pp. 171–185.
- Arenas, R., Martínez Catalán, J.R., Díaz García, F., 2004. *Zona de Galicia Tras-os-Montes*. *Geología de España*. Vera, J.A. (Ed.), pp. 133-135.
- Asai, S., Limbeck, A., 2015. *LA-ICP-MS of rare earth elements concentrated in cation-exchange resin particles of origin attribution of uranium ore concentrate*. *Talanta*, 135, pp. 41-49.
- Boiron, M.C., Cathelineau, M., Banks, D.A., Yardley, B.W.D., Noronha, F., Miller, F.M., 1996. *P-TX conditions of late hercynian fluid penetration and the origin of granite -hosted gold quartz veins in northwestern Iberia: A multidisciplinary study of fluid inclusions and their chemistry*. *Geoch. Cosm. Ac.*, 60, pp. 43-57.
- Boixet, Ll., Gleeson, C.F., García-Nieto, J., 2007. *The Corcoesto gold deposit*. En: 23rd Intern. Applied Geochem. Symp., p. 85. (IAGS 2007) Congress Proc., Oviedo, 14-19 June.
- Cabri, L.J., Newville, M., Gordon, R.A., Crozier, E.D., Sutton, S.R., McMahon, G., Jiang, D., 2000. *Chemical speciation of gold in arsenopyrite*. *Canadian Mineralogist*, 38, pp. 1265–1281.
- Cepedal, A., Fuertes-Fuente, M., Martin-Izard, A., Gonzalez Nistal, S., Barrero, M., 2008. *Gold-bearing As-rich pyrite and arsenopyrite from the El Valle gold deposit, Asturias, northwestern Spain*. *Canadian Mineralogist*, 46, pp.233–247.
- Cepedal, A., Fuertes-Fuente, M., Martin-Izard, A., Boixet, Ll., 2014. *Tellurides, sulfides and sulfosalts in the mineral paragenesis of the Corcoesto orogenic gold*. IMA 2014, Sudáfrica, Volume: Abstract Volume ISBN: 978-0-620-60082-8, pp. 144.
- Cline, J.S., Shields, D., Riciputi, L., Fayek, M., Copp, T., Muntean, J., Hofstra, A.H., 2003. *Trace element and isotope microanalyses support a deep ore fluid source at the Getchell Carlin-type gold deposit, northern Nevada*. *Geol. Soc. Am. Abstr. Programs*, pp.35, 358.
- Cook, N.J., Chryssoulis, S.L., 1990. *Concentrations of invisible gold in the common sulfides*. *Canadian Mineralogist*, 28, pp. 1–16.

Cook, N.J., Ciobanu, C.J., Meria, D., Silcock, D., Wade, B., 2013. *Arsenopyrite-pyrite association in an orogenic gold ore: tracing mineralization history from texture and trace elements*. *Economic Geology*, v. 108, pp. 1273-1283.

Cuesta, A., Gallastegui, G., 2004. *Galicia Occidental*. *Geología de España*. Vera, J.A. (Ed.), pp. 96-100.

Deditius, A.P., Reich, M., Kesler, S.E., Utsunomiya, S., Chrysosoulis, S.L., Walshe, J., Ewing, R.C., 2014. *The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140, pp. 644-670.

Deditius, A.P., Utsunomiya, S., Renock, D., Ewing, R.C., Ramana, C.V., Becker, U., Kesler, S.E., 2008. *A proposed new type of arsenian pyrite: composition, nanostructure and geological significance*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, pp. 2919-2933.

Deol, S., Deb, M., Large, R.R., Gilbert, S., 2012. *LA-ICPMS and EPMA studies of pyrite, arsenopyrite and loellingite from the Bukia-Jaspura gold prospect, southern Rajasthan, India: implications for ore genesis and gold remobilization*. *Chemical Geology*, 326-327, pp. 72-87.

Farias, P., Gallastegui, G., Lodeiro, F.G., Marquinez, J., Parra, L.M.M., Catslán, J.R.M., Macia, G.P., Fernandez, L.R.R., 1987. *Aportaciones al Conocimiento de la Litoestratigrafía y Estructura de Galicia central*. IX Reunión de Geología do Oeste Peninsular. Publicação do Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico da Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 1, pp.411-431.

Farias, P., Marcos, A., 2004. *Dominio Esquistoso de Galicia-Tras-os-Montes*. Vera, J.A. (Ed.) *Geología de España*, pp. 135-138.

Fleet, M.E., Mumin, A.H., 1997. *Gold-bearing arsenian pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin trend gold deposits to laboratory synthesis*. *Am. Mineral.* 82, pp. 182-193.

Fuertes-Fuente, M. Cepedal, A. Martin-Izard, A., 2014. *LA-ICP-MS analyses of Au-bearing pyrite ores from NW Iberian Variscan Belt: preliminary results*. Conference: IMA 2014, Sudáfrica, Volume: Abstract Volume ISBN: 978-0-620-60082-8, p 102.

García-Nieto, J., 2008. *Controles estructurales y caracterización de la mineralización de oro de Corcoesto (A Coruña)*. Tesis de Máster, Univ. Oviedo inédita, pp. 130.

Goldfarb, R. J., Groves, D. I., Gardoll, S., 2001. *Orogenic gold and geologic time: a global synthesis*. *Ore geology reviews*, 18, 1, pp. 1-75.

González, R., Pareja, R., Ballesteros, C., 1991. *Microscopia electrónica*. Capítulo 8: Métodos de preparación de muestras. Eudema (Ediciones de la Universidad Complutense, S.A.), pp. 134-125.

- Groves, D. I., Goldfarb, R.J., Gebre-Mariam, M., Hagemann, S. G., Robert, F., 1998. *Orogenic gold deposits: a proposed classification in the context of their crustal distribution and relationship to other gold deposit types*. Ore geology reviews, 13, 1, pp. 7-27.
- Large, R.R., Bull, S.W. and Maslennikov, V.V., 2011. *A carbonaceous sedimentary source-rock model for Carlin-type and orogenic gold deposits*. Economic Geology, v. 106, pp. 331–358.
- Liu, YS., Hu, ZC., Li, M., Gao, S., 2013. *Application of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples*. Chinese Science Bulletin, v. 58 (32), pp. 3863-3878.
- Llana-Fúnez, S., 2002. *Quartz c-axis texture mapping of a Variscan regional foliation (Malpica-Tui Unit, NW Spain)*. Journal of Structural Geology, 24, pp.1299-1312.
- Marquínez, J., 1984. *La geología del Área Esquistosa de Galicia Central (Cordillera Herciniana, NW de España)*. Mem. Inst. Geol. Min. España, 100, pp. 1-231
- Martínez Catalán, J.R., Arenas, R., Díaz García, F., Rubio Pascual, F.J., Abati, J., Marquínez, J., 1996. *Variscan exhumation of a subducted Paleozoic continental margin: The basal units of the Ordenes Complex, Galicia, NW Spain*. Tectonics, 15, 1, pp. 106-121.
- Morey, A.A., Tomkins, A.G., Bierlein, F.P., Weinberg, R.F., Davidson, G.J., 2008. *Bimodal distribution of Gold in pyrite and arsenopyrite: examples from the Archean Boorara and Bardoc shear systems, Yilgarn Craton, western Australia*. Economic Geology, v. 103, pp. 599-614.
- Morey, A.A., Weinberg, R.F., Bierlein, F.P., Davidson, G.J., 2007. *Gold deposits of the Bardoc Tectonic Zone: a district style of orogenic gold in the Archaean Eastern Goldfields Province, Yilgarn Craton, Western Australia*. Australian Journal of Earth Sciences, 54, pp. 783-800.
- Noronha, F., Cathelineau, M., Boiron, M.C., Banks, D.A., Dória, A., Ribeiro, M.A., Nogueira, P., Guedes, A., 2000. *A three stage fluid flow model for Variscan gold metallogenesis in Northern Portugal*. Journal of Geochemical Exploration, 71, pp. 209-224.
- Noronha, F., Ramos, J.M.F., Rebelo, J., Ribeiro, A., Ribeiro, M.L., 1981. *Essai de corrélation des phases de déformation hercyniennes dans le NW de la Péninsule Ibérique*. Leid. Geol. Meded., 52(1), pp.89-91.
- Pearce, N.J.G., Perkins, W.T., Westgate, J.A., Gorton, M.P., Jackson, S.E., Neal, C.R., Chenery, S.P., 1997. *A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials*. Geostandards newsletter, vol. 21 (1), pp. 115-144.

Palenik, C.S., Utsunomiya, S., Reich, M., Kesler, S.E., Wang, L.M., Ewing, R.C., 2004. "Invisible" gold revealed: direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit. *Am. Mineral.* 89, pp. 1359–1366.

Reich, M., Deditius, A., Chryssoulis, S., Li, J.W., Ma, C.Q., Parada, M.A., Barra, F., Mittermayr, F., 2013. *Pyrite as a record of hydrothermal fluid evolution in a porphyry copper system: a SIMS/EMPA trace element study*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 104, pp. 42–62.

Reich, M., Kesler, S.E., Utsunomiya, S., Palenik, C.S., Chryssoulis, S.L., Ewing, R.C., 2005. *Solubility of gold in arsenian pyrite*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, pp. 2781–2796.

Spiering, E.D., Pevida, L.R., Maldonado, C., González, S., García, J., Varela, A., Arias, D., Martín-Izard, A., 2000. *The gold belts of western Asturias and Galicia (NW Spain)*. *Journal of Geochemical Exploration*, 71 (200), pp. 89–111.

Su, W.C., Zhang, H.T., Hu, R.H., Ge, X., Xia, B., Chen, Y., Zhu, C., 2012. *Mineralogy and geochemistry of gold-bearing arsenian pyrite from the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou, China: implications for gold depositional processes*. *Mineral. Deposita*, 47 (6), pp. 653–662.

Sung, Y.H., Brugger, J., Ciobanu, C.L., Pring, A., 2009. *Invisible gold in arsenian pyrite and arsenopyrite from a multistage Archaean gold deposits: Sunrise Dam, Eastern Goldfields Province, Western Australia*. *Miner Deposita*, 44, pp. 765–791.

Sylvester, P.J., 2008. *Matrix effects in laser ablation ICP-MS*. *Laser Ablation-ICPMS in the Earth Sciences*. Mineralogical Association of Canada Short Course Series, pp. 67–78.

Vaughan, J.P., Kyin, A., 2004. *Refractory gold ores in Archaean greenstones, Western Australia: mineralogy, gold paragenesis, metallurgical characterization and classification*. *Mineral. Mag.*, 68, pp. 255–277.

Wilson, S.A., Ridley, W.I., Koenig, A.E., 2002. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 4006–4009

www.edgewaterx.com

www.googleearth.es; imagen Landsat, 2015

www.lavozdegalicia.es

www.leica-microsystems.com

www.sct.uniovi.es

Anexo

12W194A										12W194C											
% peso	campo 2			campo 4			campo 3			campo 3			campo 4			campo 5			campo 6		
	2 / 1	8 / 3	5 / 3	6 / 13	3 / 1	4 / 1	6 / 1	7 / 2	8 / 2	9 / 2	11 / 1	14 / 1	13 / 12	8 / 1	10 / 1	12 / 2					
S	19,815	18,605	19,392	19,265	19,621	19,570	19,682	18,7804	18,9733	18,6601	20,551	19,451	19,3771	19,434	19,553	20,547					
Fe	34,572	34,305	34,431	34,367	34,426	34,425	34,153	34,2844	34,2746	33,9548	34,776	34,169	34,5040	34,123	34,249	34,818					
As	46,085	46,694	46,214	46,591	46,284	46,231	46,835	46,9707	46,7137	47,5352	44,141	46,516	46,5550	46,557	46,745	45,089					
Sb	0,030	0,007	0,012	0,010	0,006	0,007	0,011	0,0115	0,0173	0,0168	0,005	0,008	0,0111	0,026	0,029	0,005					
Te	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,0000	0,0000	0,0000	0,000	0,000	0,0000	0,000	0,000	0,006					
Au	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,0000	0,0000	0,0012	0,008	0,005	0,0000	0,000	0,000	0,008					
Ni	0,001	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000	0,002	0,0215	0,0081	0,0029	0,003	0,022	0,0009	0,001	0,002	0,006					
Ag		0,012	0,013	0,011				0,0169	0,0128	0,0142			0,0141			0,014					
Cu		0,017	0,014	0,016																	
Total	100,512	99,640	100,080	100,259	100,339	100,234	100,683	100,0853	99,9997	100,1852	99,484	100,171	100,4622	100,140	100,578	100,493					

12W194A										12W194C											
% atómico	campo 2			campo 4			campo 3			campo 3			campo 4			campo 5			campo 6		
	2 / 1	8 / 3	5 / 3	6 / 3	3 / 1	4 / 1	6 / 1	7 / 2	8 / 2	9 / 2	11 / 1	14 / 1	13 / 2	8 / 1	10 / 1	12 / 2					
S	33,361	31,996	32,978	32,765	33,146	33,102	33,169	32,145	32,432	31,978	34,591	32,973	32,864	32,963	33,012	34,413					
Fe	33,418	33,868	33,613	33,555	33,389	33,430	33,046	33,687	33,634	33,405	33,606	33,255	33,594	33,230	33,198	33,477					
As	33,205	34,362	33,630	33,909	33,461	33,465	33,779	34,402	34,169	34,859	31,796	33,746	33,787	33,796	33,775	32,314					
Sb	0,013	0,003	0,005	0,004	0,003	0,003	0,005	0,005	0,008	0,008	0,002	0,004	0,005	0,012	0,013	0,002					
Te	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002					
Au	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,002					
Ni	0,001	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000	0,001	0,020	0,008	0,003	0,003	0,020	0,001	0,001	0,002	0,005					
Ag		0,006	0,007	0,005				0,009	0,007	0,007			0,007			0,007					
Cu		0,014	0,012	0,014																	
Total	100,000	100,250	100,249	100,253	100,000	100,000	100,000	100,268	100,257	100,260	100,000	100,000	100,257	100,000	100,000	100,225					

Tabla 1. Análisis correspondientes a las arsenopiritas de primera generación en % en peso y % atómico de los diferentes elementos mayoritarios y traza.

12W194A										12W194C																
campo 2					campo 4					campo 3					campo 4					campo 5					campo 6	
% peso	1 / 1	7 / 3	1 / 3	2 / 3	3 / 3	4 / 13	5 / 1	1 / 2	2 / 2	3 / 2	4 / 2	5 / 2	6 / 2	13 / 1	10 / 2	7 / 1	9 / 1	12 / 2	11 / 1							
S	20,228	20,330	20,352	19,972	20,517	20,394	20,477	19,886	20,731	21,043	20,365	21,036	21,063	20,934	20,827	20,804	20,689	20,547	20,551							
Fe	34,693	34,989	34,746	34,613	34,876	34,418	34,316	34,790	34,971	35,052	34,775	34,958	34,821	34,663	34,684	34,828	34,664	34,818	34,776							
As	45,773	44,519	45,243	45,304	45,447	44,927	44,935	44,157	44,066	43,957	44,915	44,636	44,722	44,277	44,331	44,114	45,103	45,089	44,141							
Sb	0,011	0,010	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,008	0,002	0,002	0,005	0,005							
Te	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,009	0,000	0,005	0,010	0,015	0,004	0,000	0,002	0,003	0,010	0,001	0,006	0,000							
Au	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,011	0,000	0,000	0,009	0,000	0,007	0,001	0,008	0,008							
Ni	0,000	0,002	0,005	0,001	0,001	0,009	0,000	0,171	0,015	0,001	0,002	0,000	0,008	0,000	0,002	0,008	0,000	0,006	0,003							
Ag		0,013	0,012	0,011	0,015	0,016		0,007	0,012	0,012	0,013	0,014	0,014		0,011			0,014								
Cu		0,014	0,020	0,017	0,018	0,014																				
Total	100,704	99,876	100,378	99,919	100,874	99,786	99,737	99,010	99,799	100,080	100,095	100,647	100,626	99,887	99,866	99,773	100,459	100,493	99,484							

12W194A										12W194C																
campo 2					campo 4					campo 3					campo 4					campo 5					campo 6	
% atómico	1 / 1	7 / 3	1 / 3	2 / 3	3 / 3	4 / 3	5 / 1	1 / 2	2 / 2	3 / 2	4 / 2	5 / 2	6 / 2	13 / 1	10 / 2	7 / 1	9 / 1	12 / 1	11 / 1							
S	33,860	34,255	34,186	33,794	34,276	34,411	34,466	33,909	34,818	35,160	34,271	35,017	35,068	35,015	34,959	34,855	34,542	34,413	34,591							
Fe	33,343	33,844	33,506	33,623	33,447	33,339	33,162	34,056	33,718	33,622	33,596	33,406	33,282	33,287	33,421	33,501	33,228	33,477	33,606							
As	32,792	32,099	32,520	32,803	32,489	32,439	32,368	32,220	31,670	31,429	32,344	31,795	31,862	31,694	31,841	31,630	32,228	32,315	31,796							
Sb	0,005	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,001	0,001	0,002	0,002							
Te	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,004	0,000	0,002	0,004	0,006	0,002	0,000	0,001	0,001	0,004	0,001	0,002	0,000							
Au	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,003	0,000	0,000	0,003	0,000	0,002	0,000	0,002	0,002							
Ni	0,000	0,001	0,005	0,001	0,001	0,009	0,000	0,159	0,014	0,001	0,002	0,000	0,007	0,000	0,002	0,008	0,000	0,006	0,003							
Ag		0,007	0,006	0,006	0,007	0,008		0,003	0,006	0,006	0,006	0,007	0,007		0,006			0,007								
Cu		0,012	0,017	0,015	0,015	0,012																				
Total	100,000	100,223	100,240	100,242	100,235	100,221	100,000	100,347	100,228	100,224	100,228	100,226	100,225	100,000	100,233	100,000	100,000	100,225	100,000							

Tabla 2. Análisis correspondientes a las arsenopiritas de segunda generación en % en peso y % atómico de los diferentes elementos mayoritarios y traza de las zonas homogéneas

12W79C													12W79D																	
	campo 3						campo 4						campo 2						campo 6						campo 1					
	14 / 2	15 / 2	17 / 2	18 / 2	19 / 2	20 / 2	23 / 2	25 / 2	26 / 2	28 / 2	30 / 2	32 / 2	34 / 2	35 / 2	36 / 12	39 / 2	40 / 2													
% peso																														
S	19,201	19,101	19,338	19,366	19,799	18,860	19,366	19,562	19,278	19,425	19,304	19,547	19,351	19,136	19,539	19,256	19,258													
Fe	34,460	34,546	34,654	34,522	34,834	34,447	34,656	34,621	34,349	34,410	34,623	34,819	34,763	34,617	34,426	34,028	33,986													
As	46,501	46,253	46,446	46,465	45,882	46,816	46,513	46,478	46,426	47,687	46,579	46,978	46,339	46,577	46,313	46,777	46,903													
Sb	0,000	0,000	0,013	0,014	0,035	0,006	0,007	0,013	0,020	0,001	0,013	0,005	0,012	0,013	0,016	0,019	0,014													
Te	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000													
Au	0,001	0,001	0,001	0,002	0,000	0,000	0,003	0,007	0,003	0,005	0,000	0,001	0,000	0,008	0,000	0,000	0,004													
Ni	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000													
Ag	0,011	0,015	0,016	0,017	0,016	0,013	0,010	0,016	0,014	0,011	0,015	0,014	0,013	0,013	0,015	0,014	0,013													
Cu																														
Total	100,174	99,915	100,468	100,384	100,567	100,141	100,556	100,698	100,092	101,540	100,533	101,368	100,478	100,364	100,309	100,095	100,178													

12W79C										12W79D															
	campo 3					campo 4					campo 2					campo 6					campo 1				
	14 / 2	15 / 2	17 / 2	18 / 2	19 / 2	20 / 2	23 / 2	25 / 2	26 / 2	28 / 2	30 / 2	32 / 2	34 / 2	35 / 2	36 / 2	39 / 2	40 / 2								
% atómico																									
S	32,709	32,643	32,798	32,864	33,390	32,230	32,812	33,057	32,830	32,686	32,740	32,858	32,803	32,549	33,132	32,826	32,814								
Fe	33,701	33,892	33,741	33,632	33,723	33,793	33,708	33,585	33,581	33,238	33,711	33,599	33,829	33,801	33,512	33,300	33,244								
As	33,898	33,825	33,709	33,742	33,110	34,235	33,723	33,608	33,832	34,336	33,805	33,791	33,613	33,900	33,606	34,122	34,199								
Sb	0,000	0,000	0,006	0,006	0,016	0,003	0,003	0,006	0,009	0,001	0,006	0,002	0,005	0,006	0,007	0,009	0,006								
Te	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000								
Au	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,001	0,002	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,001								
Ni	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000								
Ag	0,006	0,008	0,008	0,008	0,008	0,006	0,005	0,008	0,007	0,006	0,007	0,007	0,007	0,006	0,008	0,007	0,007								
Cu																									
Total	100,314	100,368	100,262	100,252	100,249	100,267	100,253	100,266	100,262	100,268	100,269	100,262	100,256	100,264	100,265	100,263	100,270								

Tabla 3. Análisis correspondientes a las zonas homogéneas de cristales de arsenopiritas en % en peso y % at. de los diferentes elementos mayoritarios y traza.

12W79D																	12W79F																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
% peso	campo 3																	campo 2				campo 4																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																			

Tabla 4. Análisis correspondientes a las zonas homogéneas de cristales de arsenopirita en % en peso y % at. de los diferentes elementos mayoritarios y traza.

	12W79C												12W79D											
	campo 3			campo 4			campo 2			campo 6			campo 1											
	16 / 2	21 / 2	22 / 2	24 / 2	27 / 2	29 / 2	31 / 2	33 / 2	37 / 2	38 / 2	41 / 2	42 / 2												
% peso	19,508	19,906	19,695	19,644	19,768	19,157	19,694	19,772	19,541	19,662	19,653	19,679												
S	34,554	34,990	34,740	35,007	34,489	34,599	34,653	34,885	34,716	34,454	34,370	34,818												
Fe																								
As	45,616	45,655	45,516	46,004	46,071	46,983	45,648	45,933	46,606	46,352	45,958	46,044												
Sb	0,014	0,019	0,018	0,014	0,025	0,008	0,029	0,014	0,023	0,016	0,026	0,016												
Te	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000												
Au	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000												
Ni	0,000	0,000	0,001	0,000	0,008	0,000	0,004	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000												
Ag	0,016	0,019	0,014	0,014	0,014	0,014	0,015	0,013	0,013	0,014	0,016	0,016												
Cu																								
Total	99,709	100,591	99,985	100,686	100,374	100,761	100,044	100,617	100,899	100,499	100,022	100,573												

12W79C												12W79D													
campo 3				campo 4				campo 2				campo 6				campo 1									
	16 / 2	21 / 2	22 / 2	24 / 2	27 / 2	29 / 2	31 / 2	33 / 2	37 / 2	38 / 2	41 / 2	42 / 2		16 / 2	21 / 2	22 / 2	24 / 2	27 / 2	29 / 2	31 / 2	33 / 2	37 / 2	38 / 2	41 / 2	42 / 2
% atómico	33,220	33,517	33,397	33,135	33,424	32,485	33,387	33,335	32,968	33,251	33,363	33,227		33,780	33,821	33,818	33,898	33,476	33,681	33,724	33,764	33,624	33,450	33,495	33,748
S	33,241	32,895	33,027	33,205	33,333	34,092	33,114	33,139	33,648	33,544	33,385	33,267		33,241	32,895	33,027	33,205	33,333	34,092	33,114	33,139	33,648	33,544	33,385	33,267
Fe	0,006	0,009	0,008	0,006	0,011	0,004	0,013	0,006	0,010	0,007	0,011	0,007		0,006	0,000	0,000	0,006	0,008	0,004	0,013	0,006	0,010	0,007	0,011	0,007
As	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Sb	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Te	0,000	0,000	0,001	0,000	0,007	0,000	0,003	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	0,003	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
Au	0,008	0,010	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,008	0,008		0,008	0,010	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,008	0,008
Ni																									
Ag																									
Cu																									
Total	100,255	100,251	100,257	100,253	100,258	100,269	100,249	100,251	100,256	100,260	100,263	100,257		100,255	100,251	100,257	100,253	100,258	100,269	100,249	100,251	100,256	100,260	100,263	100,257

Tabla 5. Análisis correspondientes a las zonas heterogéneas de cristales de arsenopiritas en % en peso y % at. de los diferentes elementos mayoritarios y traza.

12W79D																	12W79F		
campo 3																	campo 2		
% peso	51 / 2	52 / 2	11 / 3	12 / 3	13 / 3	17 / 3	18 / 3	19 / 3	20 / 3	21 / 3	22 / 3	55 / 2	56 / 2	59 / 2	60 / 2				
S	19,695	19,906	19,456	19,292	19,320	19,548	19,254	19,178	19,812	19,493	19,372	19,448	19,600	19,490	19,320				
Fe	34,580	34,759	34,702	34,781	34,704	34,588	34,560	34,450	34,693	34,472	34,481	34,455	34,692	34,477	34,535				
As	46,458	46,046	45,899	45,676	46,124	45,142	45,514	45,751	44,496	45,742	45,705	46,365	46,182	46,041	46,328				
Sb	0,028	0,028	0,016	0,007	0,010	0,000	0,015	0,009	0,010	0,061	0,043	0,012	0,009	0,016	0,015				
Te	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000				
Au	0,006	0,008	0,002	0,000	0,000	0,000	0,005	0,002	0,002	0,001	0,000	0,001	0,029	0,000	0,000				
Ni	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,003	0,000	0,002	0,000				
Ag	0,013	0,013	0,014	0,010	0,011	0,015	0,016	0,014	0,016	0,011	0,006	0,016	0,009	0,013	0,011				
Cu			0,018	0,016	0,016	0,019	0,019	0,013	0,016	0,015	0,032								
Total	100,780	100,761	100,107	99,783	100,184	99,312	99,382	99,418	99,045	99,794	99,639	100,302	100,520	100,038	100,208				

12W79D																	12W79F		
campo 3																	campo 2		
% atómico	51 / 2	52 / 12	11 / 3	12 / 3	13 / 3	17 / 3	18 / 3	19 / 3	20 / 3	21 / 3	22 / 3	55 / 2	56 / 2	59 / 2	60 / 2				
S	33,222	33,497	33,035	32,882	32,830	33,361	32,942	32,836	33,778	33,187	33,052	33,004	33,144	33,124	32,845				
Fe	33,485	33,578	33,826	34,031	33,854	33,888	33,945	33,861	33,955	33,691	33,772	33,566	33,678	33,636	33,704				
As	33,535	33,157	33,349	33,313	33,539	32,968	33,323	33,520	32,463	33,324	33,368	33,670	33,418	33,482	33,703				
Sb	0,012	0,012	0,007	0,003	0,004	0,000	0,007	0,004	0,004	0,027	0,020	0,006	0,004	0,007	0,007				
Te	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000				
Au	0,002	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000				
Ni	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,003	0,000	0,002	0,000				
Ag	0,007	0,007	0,007	0,005	0,005	0,007	0,008	0,007	0,008	0,005	0,003	0,008	0,005	0,006	0,006				
Cu			0,016	0,014	0,014	0,017	0,016	0,012	0,014	0,013	0,027								
Total	100,263	100,254	100,240	100,249	100,246	100,241	100,242	100,240	100,224	100,247	100,242	100,257	100,258	100,257	100,264				

Tabla 6. Análisis correspondientes a las zonas heterogéneas de cristales de arsenopiritas en % en peso y % at. de los diferentes elementos mayoritarios y traza.

	12W204A		12W204B		12W79D			
	campo 2		campo 2		campo 2			
% peso	17 / 1		35 / 1 ,	36 / 1	44 / 2	46 / 2	49 / 2	25 / 3
S	19,646		19,332	19,881	18,953	19,539	19,556	19,091
Fe	34,172		34,284	34,466	34,425	34,719	34,219	34,804
As	47,643		46,441	46,299	47,258	46,183	46,641	46,178
Sb	0,033		0,028	0,021	0,000	0,007	0,013	0,001
Te	0,000		0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Au	0,000		0,000	0,000	0,009	0,000	0,000	0,009
Ni	0,000		0,003	0,001	0,002	0,001	0,000	0,000
Ag					0,016	0,010	0,017	0,009
Cu								0,018
Total	101,493		100,088	100,669	100,664	100,458	100,446	100,110

	12W204A		12W204B		12W79D			
	campo 2		campo 2		campo 2			
% atómico	17 / 1		35 / 1 ,	36 / 1 ,	44 / 2	46 / 2	49 / 2	25 / 3
S	32,928		32,821	33,419	32,240	33,071	33,139	32,525
Fe	32,883		33,419	33,263	33,618	33,735	33,289	34,039
As	34,174		33,744	33,307	34,400	33,450	33,821	33,665
Sb	0,015		0,013	0,009	0,000	0,003	0,006	0,001
Te	0,000		0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
Au	0,000		0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,003
Ni	0,000		0,002	0,001	0,002	0,001	0,000	0,000
Ag					0,008	0,005	0,009	0,004
Cu								0,015
Total	100,000		100,000	100,000	100,272	100,264	100,263	100,253

Tabla 7. Análisis de elementos mayoritarios y traza correspondientes a los núcleos de cristales idiomórficos de arsenopiritas en % en peso y % at.

% peso	12W204A			12W204B			12W79D						
	campo 2			campo 2			campo 2						
	15 / 1	16 / 1	34 / 1	37 / 1 ,	43 / 2	45 / 2	47 / 2	48 / 2	23 / 3	24 / 3			
S	19,939	19,778	19,982	19,676	19,192	19,400	19,594	19,444	19,295	19,236			
Fe	34,568	34,425	34,300	34,365	34,374	34,339	34,460	34,330	34,046	34,376			
As	45,873	46,212	46,217	46,783	46,317	46,264	46,003	46,612	45,886	46,367			
Sb	0,008	0,011	0,013	0,014	0,009	0,006	0,005	0,010	0,005	0,007			
Te	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000			
Au	0,009	0,000	0,000	0,016	0,005	0,001	0,003	0,141	0,254	0,404			
Ni	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001			
Ag					0,011	0,016	0,015	0,012	0,013	0,011			
Cu									0,017	0,017			
Total	100,397	100,426	100,512	100,854	99,907	100,026	100,079	100,549	99,515	100,419			

% atómico	12W204A			12W204B			12W79D						
	campo 2			campo 2			campo 2						
	15 / 1	16 / 1	34 / 1	37 / 1	43 / 2	45 / 2	47 / 2	48 / 2	23 / 3	24 / 3			
S	33,555	33,340	33,607	33,106	32,750	33,013	33,258	32,971	33,048	32,745			
Fe	33,400	33,317	33,121	33,197	33,674	33,545	33,578	33,418	33,475	33,592			
As	33,038	33,338	33,266	33,687	33,821	33,689	33,414	33,822	33,630	33,774			
Sb	0,004	0,005	0,006	0,006	0,004	0,003	0,002	0,005	0,002	0,003			
Te	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000			
Au	0,002	0,000	0,000	0,004	0,001	0,000	0,001	0,039	0,071	0,112			
Ni	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001			
Ag					0,006	0,008	0,008	0,006	0,006	0,006			
Cu									0,015	0,014			
Total	100,000	100,000	100,000	100,000	100,255	100,258	100,260	100,261	100,247	100,247			

Tabla 8. Análisis de elementos mayoritarios y traza correspondientes a los bordes de cristales idiomórficos de arsenopiritas en % en peso y % at.

12W204A										12W204B													
	campo 2			campo 1			campo 3			campo 1			campo 2			campo 7			campo 5				
	15 / 1	16 / 1 ,	17 / 1	21 / 1	40 / 3	41 / 3	25 / 1 ,	28 / 1	32 / 1	34 / 1	37 / 1	38 / 1	40 / 1	42 / 1	26 / 3	27 / 3	28 / 3	29 / 3	30 / 3	31 / 3			
% peso																							
S	19,939	19,778	19,646	20,115	19,645	19,803	20,549	19,461	19,538	19,982	19,676	19,312	19,787	19,831	18,591	19,238	19,002	19,077	19,274	19,359			
Fe	34,568	34,425	34,172	34,445	34,759	34,746	34,485	34,241	34,503	34,300	34,365	34,366	34,195	34,343	33,740	34,190	34,125	34,284	34,458	34,689			
As	45,873	46,212	47,643	44,860	44,461	44,571	45,772	46,319	46,606	46,217	46,783	46,543	45,990	46,044	46,485	45,904	46,251	45,740	45,598	45,995			
Sb	0,008	0,011	0,033	0,026	0,072	0,086	0,135	0,008	0,005	0,013	0,014	0,012	0,004	0,008	0,030	0,005	0,053	0,005	0,009	0,000			
Au	0,009	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,016	0,000	0,000	0,003	0,000	0,001	0,000	0,006	0,000	0,002			
Ni	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,001	0,000			
Ag					0,017	0,011									0,011	0,013	0,008	0,012	0,009	0,011			
Cu					0,018	0,016										0,015	0,014	0,013	0,015	0,014			
Total	100,397	100,426	101,493	99,446	98,971	99,234	100,943	100,029	100,652	100,512	100,854	100,234	99,976	100,228	98,872	99,364	99,454	99,139	99,363	100,068			

12W204A										12W204B												
% atómico	campo 2			campo 1			campo 3			campo 1			campo 2			campo 7			campo 5			31 / 3
	15 / 1	16 / 1	17 / 1	21 / 1	40 / 3	41 / 3	25 / 1	28 / 1	32 / 1	34 / 1	37 / 1	38 / 1	40 / 1	42 / 1	26 / 3	27 / 3	28 / 3	29 / 3	30 / 3			
S	33,555	33,340	32,928	34,037	33,573	33,726	34,264	33,015	32,951	33,607	33,106	32,752	33,478	33,467	32,206	32,955	32,615	32,779	32,985	32,912		
Fe	33,400	33,317	32,883	33,464	34,102	33,969	33,014	33,352	33,409	33,121	33,197	33,461	33,218	33,275	33,554	33,621	33,625	33,817	33,853	33,855		
As	33,038	33,338	34,174	32,487	32,515	32,481	32,663	33,629	33,638	33,266	33,687	33,780	33,302	33,254	34,459	33,648	33,970	33,631	33,393	33,461		
Sb	0,004	0,005	0,015	0,012	0,032	0,039	0,059	0,003	0,002	0,006	0,006	0,005	0,002	0,003	0,014	0,002	0,024	0,002	0,004	0,000		
Au	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,001		
Ni	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,001	0,000		
Ag					0,009	0,005									0,006	0,006	0,004	0,006	0,005	0,005		
Cu					0,015	0,014									0,013	0,012	0,012	0,013	0,012	0,010		
Total	100,000	100,000	100,000	100,000	100,246	100,235	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,253	100,245	100,251	100,250	100,253	100,244		

Tabla 9. Análisis de elementos mayoritarios y traza correspondientes a los bordes de cristales de arsenopiritas en % en peso y % at.

12W204A										12W204B									
campo 1					campo 3					campo 1		campo 2			campo 7		campo 5		
% peso	22 / 1	39 / 3	42 / 3	43 / 3	26 / 1	27 / 1	29 / 1	33 / 1	35 / 1	36 / 1	39 / 1	41 / 1	43 / 1	32 / 3	33 / 3	34 / 3			
S	19,595	18,551	20,509	19,124	19,551	19,657	19,589	19,524	19,332	19,881	19,809	19,782	19,234	18,673	19,086	18,713			
Fe	34,352	34,573	34,907	34,474	34,100	34,505	34,103	34,226	34,284	34,466	34,498	34,282	34,044	34,442	34,466	34,373			
As	45,526	46,032	43,905	45,745	46,677	45,396	46,786	46,781	46,441	46,299	45,861	46,086	46,712	46,366	45,624	46,302			
Sb	0,013	0,021	0,105	0,022	0,038	0,080	0,011	0,003	0,028	0,021	0,034	0,021	0,028	0,005	0,064	0,013			
Au	0,012	0,002	0,000	0,000	0,000	0,010	0,005	0,005	0,000	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,010	0,000			
Ni	0,001	0,001	0,000	0,001	0,002	0,000	0,000	0,002	0,003	0,001	0,000	0,000	0,004	0,002	0,000	0,001			
Ag		0,010	0,017	0,015										0,014	0,012	0,011			
Cu		0,013	0,028	0,024										0,016	0,012	0,013			
Total	99,499	99,201	99,470	99,404	100,368	99,648	100,494	100,541	100,088	100,669	100,203	100,179	100,021	99,517	99,274	99,425			

12W204A										12W204B									
campo 1					campo 3					campo 1		campo 2			campo 7		campo 5		
% atómico	22 / 1	39 / 3	42 / 3	43 / 3	26 / 1	27 / 1	29 / 1	33 / 1	35 / 1	36 / 1	39 / 1	41 / 1	43 / 1	32 / 3	33 / 3	34 / 3			
S	33,321	32,005	34,619	32,766	33,071	33,363	33,092	32,981	32,821	33,419	33,432	33,419	32,722	32,110	32,753	32,194			
Fe	33,538	34,240	33,825	33,907	33,118	33,624	33,077	33,195	33,419	33,263	33,428	33,251	33,253	34,001	33,953	33,948			
As	33,131	33,982	31,713	33,538	33,791	32,974	33,825	33,820	33,744	33,307	33,125	33,319	34,010	34,118	33,503	34,087			
Sb	0,006	0,009	0,047	0,010	0,017	0,036	0,005	0,001	0,013	0,009	0,015	0,009	0,012	0,003	0,029	0,006			
Au	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,003	0,000			
Ni	0,001	0,001	0,000	0,001	0,002	0,000	0,000	0,002	0,002	0,001	0,000	0,000	0,003	0,001	0,000	0,001			
Ag		0,005	0,009	0,008										0,007	0,006	0,005			
Cu		0,011	0,024	0,021										0,014	0,011	0,012			
Total	100,000	100,254	100,235	100,250	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,254	100,256	100,253			

Tabla 10. Análisis de elementos mayoritarios y traza correspondientes a los núcleos de cristales de arsenopiritas en % en peso y % at.

12W194A																			
Línea 20										Resto cristal									
% en peso	1 / 1	2 / 1	3 / 1	4 / 1	5 / 1	6 / 1	7 / 1	8 / 1	9 / 1	10 / 1	11 / 1	12 / 1	13 / 1	14 / 1	15 / 1	16 / 1	17 / 1	18 / 1	19 / 1
S	19,609	21,707	20,148	21,363	21,003	20,161	20,275	20,184	20,851	19,398	19,808	21,227	19,343	21,344	20,630	19,680	20,139	20,089	20,367
Fe	33,993	34,663	34,277	34,843	34,567	34,239	34,335	34,276	34,925	34,348	34,535	34,811	33,610	34,201	34,685	34,341	34,513	34,154	34,378
As	45,523	44,200	46,117	43,261	44,000	45,590	46,091	45,996	43,836	45,815	45,513	43,586	45,993	45,010	44,013	45,859	45,082	45,001	44,013
Sb	0,003	0,000	0,017	0,009	0,003	0,033	0,033	0,019	0,000	0,004	0,020	0,012	0,008	0,003	0,000	0,000	0,000	0,006	0,003
Te	0,009	0,000	0,010	0,001	0,000	0,000	0,003	0,001	0,019	0,005	0,003	0,006	0,003	0,014	0,013	0,015	0,015	0,003	0,004
Au	0,000	0,007	0,000	0,002	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,003	0,000	0,004	0,000	0,006
Ni	0,006	0,003	0,027	0,013	0,001	0,002	0,003	0,005	0,005	0,002	0,000	0,006	0,005	0,009	0,000	0,001	0,000	0,005	0,004
Cu	0,041	0,027	0,041	0,035	0,039	0,041	0,039	0,039	0,037	0,039	0,040	0,039	0,036	0,041	0,039	0,037	0,037	0,033	0,038
Co	0,000	0,000	0,016	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	99,184	100,606	100,653	99,528	99,612	100,066	100,781	100,519	99,672	99,610	99,919	99,699	99,001	100,622	99,382	99,934	99,790	99,291	98,813

12W194A																			
Línea 20										Resto cristal									
% atómico	1 / 1	2 / 1	3 / 1	4 / 1	5 / 1	6 / 1	7 / 1	8 / 1	9 / 1	10 / 1	11 / 1	12 / 1	13 / 1	14 / 1	15 / 1	16 / 1	17 / 1	18 / 1	19 / 1
S	33,576	36,000	33,900	35,797	35,324	34,098	34,073	34,008	35,077	33,144	33,622	35,565	33,277	35,543	34,870	33,467	34,114	34,202	34,679
Fe	33,414	33,001	33,109	33,517	33,375	33,243	33,124	33,154	33,727	33,691	33,652	33,482	33,193	32,694	33,655	33,525	33,562	33,381	33,603
As	33,355	31,367	33,205	31,020	31,667	32,994	33,145	33,163	31,555	33,497	33,058	31,249	33,858	32,073	31,833	33,372	32,678	32,785	32,068
Sb	0,002	0,000	0,008	0,004	0,001	0,015	0,015	0,008	0,000	0,002	0,009	0,005	0,004	0,001	0,000	0,000	0,000	0,003	0,002
Te	0,004	0,000	0,004	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,008	0,002	0,001	0,003	0,001	0,006	0,005	0,007	0,006	0,001	0,002
Au	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,002
Ni	0,006	0,003	0,025	0,012	0,001	0,002	0,002	0,004	0,004	0,002	0,000	0,006	0,005	0,008	0,000	0,001	0,000	0,004	0,004
Cu	0,035	0,023	0,035	0,030	0,033	0,035	0,033	0,033	0,031	0,033	0,034	0,033	0,031	0,035	0,033	0,032	0,032	0,029	0,033
Co	0,000	0,000	0,015	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	100,390	100,395	100,300	100,381	100,400	100,386	100,395	100,372	100,403	100,371	100,377	100,354	100,369	100,360	100,397	100,404	100,393	100,405	100,392

Tabla 11. Análisis de elementos mayoritarios y traza en % en peso y % at. correspondientes a los cristales de arsenopirritas analizados mediante LA-ICP-MS.

12W194A																						
% en peso		Línea 23											Línea 21									
		Resto cristal																				
		20 / 1	21 / 1	22 / 1	23 / 1	24 / 1	25 / 1	26 / 1	27 / 1	28 / 1	29 / 1	30 / 1	31 / 1	32 / 1	33 / 1	34 / 1	35 / 1	36 / 1	37 / 1	38 / 1	Línea 22	
S		21,450	21,200	19,882	19,829	19,783	19,111	19,511	19,535	19,394	19,290	20,059	19,824	20,021	19,950	19,618	19,540	19,923	20,007	19,814	20,048	
Fe		33,959	34,900	34,429	34,282	34,355	34,401	34,363	34,654	34,620	34,498	34,634	34,507	34,265	34,586	34,285	34,251	34,289	34,264	34,332	34,452	
As		43,921	43,222	44,970	45,328	45,188	45,963	46,982	45,843	45,971	47,112	46,063	44,938	46,035	45,990	46,562	46,807	46,582	46,281	46,232	45,839	
Sb		0,005	0,008	0,006	0,021	0,006	0,005	0,005	0,003	0,000	0,006	0,030	0,003	0,007	0,000	0,004	0,001	0,035	0,032	0,018	0,005	
Te		0,001	0,002	0,006	0,003	0,004	0,004	0,004	0,000	0,000	0,003	0,004	0,001	0,001	0,002	0,000	0,006	0,001	0,006	0,003	0,003	
Au		0,002	0,004	0,005	0,010	0,000	0,002	0,002	0,000	0,002	0,000	0,002	0,001	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,004	0,000	0,008	
Ni		0,005	0,004	0,007	0,004	0,003	0,004	0,022	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,002	0,001	0,000	0,001	
Cu		0,042	0,039	0,040	0,040	0,038	0,029	0,027	0,024	0,026	0,025	0,024	0,023	0,025	0,025	0,025	0,026	0,023	0,021	0,024	0,024	
Co		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,034	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Total		99,385	99,380	99,343	99,516	99,376	99,530	100,951	100,058	100,013	100,934	100,817	99,297	100,357	100,552	100,498	100,630	100,855	100,615	100,423	100,380	
12W194A																						
%atómico		Línea 23											Línea 21									
		Resto cristal																				
		20 / 1	21 / 1	22 / 1	23 / 1	24 / 1	25 / 1	26 / 1	27 / 1	28 / 1	29 / 1	30 / 1	31 / 1	32 / 1	33 / 1	34 / 1	35 / 1	36 / 1	37 / 1	38 / 1	Línea 22	
S		36,027	35,621	33,876	33,775	33,735	32,753	32,968	33,200	33,021	32,669	33,741	33,802	33,826	33,658	33,241	33,103	33,575	33,751	33,527	33,840	
Fe		32,743	33,664	33,675	33,521	33,630	33,847	33,332	33,810	33,839	33,540	33,443	33,777	33,234	33,497	33,349	33,311	33,173	33,183	33,348	33,385	
As		31,566	31,076	32,787	33,039	32,973	33,709	33,969	33,340	33,494	34,142	33,155	32,788	33,282	33,201	33,761	33,933	33,593	33,410	33,475	33,110	
Sb		0,002	0,004	0,003	0,009	0,003	0,002	0,002	0,001	0,000	0,003	0,013	0,001	0,003	0,000	0,002	0,001	0,015	0,014	0,008	0,002	
Te		0,000	0,001	0,003	0,001	0,002	0,002	0,002	0,000	0,000	0,001	0,002	0,000	0,000	0,001	0,000	0,003	0,001	0,002	0,001	0,001	
Au		0,001	0,001	0,001	0,003	0,000	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,002	
Ni		0,004	0,004	0,006	0,004	0,003	0,004	0,020	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,002	0,001	0,000	0,000	
Cu		0,036	0,033	0,034	0,034	0,032	0,025	0,023	0,021	0,022	0,021	0,020	0,020	0,022	0,021	0,022	0,022	0,019	0,018	0,021	0,021	
Co		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,032	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Total		100,380	100,403	100,384	100,387	100,378	100,351	100,349	100,372	100,378	100,375	100,377	100,389	100,369	100,378	100,376	100,372	100,378	100,380	100,380	100,361	

Tabla 12. Análisis de elementos mayoritarios y traza en % en peso y % at. correspondientes a los cristales de arsenopiritas analizados mediante LA-ICP-MS (continuación).

12W194A				12W79C																							
Línea 22				Línea 15									Línea 16									Línea 09-10					
% en peso	40 / 1	41 / 1	42 / 1	43 / 1	44 / 1	45 / 1	46 / 1	47 / 1	48 / 1	49 / 1	50 / 1	51 / 1	52 / 1	53 / 1	54 / 1	55 / 1	56 / 1	57 / 1	58 / 1	59 / 1							
S	19,116	19,806	19,969	20,138	19,571	20,551	19,632	19,747	19,537	19,720	19,607	19,569	20,132	20,763	20,864	19,336	19,978	19,375	20,176	19,577							
Fe	34,055	34,529	34,484	34,519	34,128	34,128	34,527	34,390	34,660	34,304	34,260	34,194	34,244	34,623	34,761	34,354	34,391	34,252	34,645	34,288							
As	46,837	46,076	46,252	45,473	46,227	45,379	46,553	46,252	45,180	45,114	45,726	45,305	45,562	44,666	44,515	45,781	45,696	46,218	46,048	46,614							
Sb	0,008	0,039	0,036	0,029	0,007	0,014	0,007	0,027	0,001	0,014	0,008	0,007	0,000	0,010	0,013	0,002	0,011	0,008	0,007	0,002							
Te	0,000	0,001	0,004	0,000	0,002	0,001	0,001	0,000	0,003	0,006	0,003	0,005	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,002	0,003	0,000							
Au	0,000	0,002	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,008	0,010	0,003	0,000	0,005	0,000	0,009	0,001	0,002	0,000	0,000	0,006	0,000							
Ni	0,001	0,001	0,003	0,001	0,002	0,000	0,001	0,002	0,001	0,002	0,000	0,000	0,003	0,001	0,003	0,000	0,000	0,002	0,004	0,001							
Cu	0,022	0,025	0,022	0,024	0,038	0,039	0,033	0,035	0,036	0,045	0,036	0,038	0,038	0,038	0,035	0,041	0,038	0,026	0,025	0,024							
Co	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000							
Total	100,038	100,478	100,769	100,183	99,977	100,111	100,753	100,462	99,426	99,208	99,638	99,124	99,980	100,110	100,191	99,516	100,114	99,882	100,913	100,507							

12W194A				12W79C																							
Línea 22				Línea 15									Línea 16									Línea 09-10					
% en peso	40 / 1	41 / 1	42 / 1	43 / 1	44 / 1	45 / 1	46 / 1	47 / 1	48 / 1	49 / 1	50 / 1	51 / 1	52 / 1	53 / 1	54 / 1	55 / 1	56 / 1	57 / 1	58 / 1	59 / 1							
S	32,675	33,486	33,641	34,011	33,312	34,621	33,178	33,418	33,355	33,693	33,431	33,513	34,069	34,868	34,970	33,079	33,815	33,055	33,869	33,177							
Fe	33,416	33,514	33,350	33,468	33,348	33,005	33,498	33,409	33,971	33,647	33,534	33,617	33,268	33,379	33,446	33,738	33,417	33,547	33,387	33,358							
As	34,258	33,335	33,343	32,864	33,670	32,713	33,667	33,494	33,008	32,984	33,362	33,201	32,994	32,098	31,927	33,514	33,098	33,742	33,078	33,804							
Sb	0,003	0,018	0,016	0,013	0,003	0,006	0,003	0,012	0,000	0,006	0,004	0,003	0,000	0,005	0,006	0,001	0,005	0,004	0,003	0,001							
Te	0,000	0,000	0,002	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,003	0,001	0,002	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,000							
Au	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,002	0,003	0,001	0,000	0,001	0,000	0,002	0,000	0,001	0,000	0,000	0,002	0,000							
Ni	0,001	0,001	0,003	0,001	0,002	0,000	0,000	0,002	0,001	0,002	0,000	0,000	0,003	0,001	0,002	0,000	0,000	0,002	0,003	0,001							
Cu	0,019	0,021	0,019	0,021	0,032	0,033	0,028	0,030	0,031	0,039	0,031	0,033	0,032	0,032	0,029	0,035	0,033	0,022	0,021	0,021							
Co	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000							
Total	100,373	100,376	100,373	100,378	100,368	100,380	100,374	100,368	100,369	100,374	100,363	100,371	100,366	100,386	100,381	100,368	100,369	100,372	100,364	100,361							

Tabla 13. Análisis de elementos mayoritarios y traza en % en peso y % at. correspondientes a los cristales de arsenopiritas analizados mediante LA-ICP-MS (continuación).

12W79C														
Línea 09-10														Línea 08
% en peso	60 / 1	61 / 1	62 / 1	63 / 1	64 / 1	67 / 1	68 / 1	69 / 1	70 / 1	71 / 1	72 / 1	73 / 1	74 / 1	75 / 1
S	19,339	20,049	19,520	20,163	19,586	19,714	19,593	18,520	21,063	19,760	19,672	20,035	19,703	19,602
Fe	34,524	34,112	34,217	34,371	34,149	34,268	34,069	33,357	34,626	34,352	34,269	34,518	34,304	33,978
As	46,434	44,964	45,710	45,629	46,669	45,812	45,903	46,656	44,497	45,414	46,126	45,860	45,960	45,513
Sb	0,004	0,002	0,000	0,022	0,006	0,010	0,006	0,008	0,006	0,024	0,011	0,023	0,003	0,014
Te	0,003	0,003	0,003	0,001	0,003	0,005	0,001	0,000	0,001	0,004	0,003	0,000	0,002	0,000
Au	0,000	0,002	0,004	0,003	0,000	0,000	0,007	0,007	0,000	0,007	0,000	0,000	0,000	0,003
Ni	0,001	0,000	0,003	0,002	0,000	0,001	0,002	0,003	0,000	0,002	0,000	0,022	0,000	0,000
Cu	0,026	0,023	0,024	0,021	0,027	0,025	0,026	0,031	0,024	0,029	0,026	0,021	0,023	0,026
Co	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	100,331	99,153	99,480	100,211	100,439	99,835	99,605	98,580	100,218	99,593	100,107	100,478	99,994	99,136

12W79C														
Línea 09-10														Línea 08
% atómico	60 / 1	61 / 1	62 / 1	63 / 1	64 / 1	67 / 1	68 / 1	69 / 1	70 / 1	71 / 1	72 / 1	73 / 1	74 / 1	75 / 1
S	32,873	34,173	33,357	34,050	33,218	33,535	33,438	32,237	35,248	33,651	33,409	33,799	33,480	33,578
Fe	33,689	33,379	33,565	33,322	33,247	33,464	33,379	33,333	33,264	33,584	33,410	33,429	33,462	33,413
As	33,775	32,796	33,424	32,973	33,869	33,347	33,524	34,752	31,864	33,095	33,521	33,106	33,419	33,362
Sb	0,002	0,001	0,000	0,010	0,002	0,004	0,003	0,004	0,003	0,011	0,005	0,010	0,001	0,006
Te	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001	0,002	0,000	0,000	0,000	0,002	0,001	0,000	0,001	0,000
Au	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,002	0,002	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,001
Ni	0,001	0,000	0,003	0,002	0,000	0,001	0,002	0,002	0,000	0,002	0,000	0,020	0,000	0,000
Cu	0,022	0,020	0,020	0,018	0,023	0,021	0,022	0,027	0,020	0,025	0,023	0,018	0,020	0,022
Co	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Total	100,363	100,370	100,371	100,375	100,361	100,373	100,369	100,357	100,400	100,372	100,369	100,382	100,383	100,382

Tabla 14. Análisis de elementos mayoritarios y traza en % en peso y % at. correspondientes a los cristales de arsenopiritas analizados mediante LA-ICP-MS (continuación).